Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.

Über Camphozean-aldehydsäure (tert.-sek.) (Halbaldehyd der Camphersäure);

von

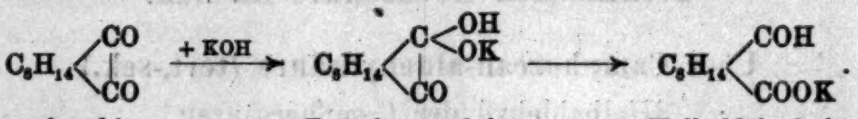
J. Bredt.

Während die Halbaldehyde der Phtalsäure, Bernsteinsäure, Naphtalsäure, Glutarsäure und anderer zweibasischer Säuren bekannt sind, war es bisher nicht möglich, ein entsprechendes Reduktionsprodukt der Camphersäure zu erhalten. Im nachfolgenden wird gezeigt, daß es gelungen ist, die Verbindung in guter Ausbeute durch Verschmelzen von Campherchinon mit wäßrigem Kalihydrat darzustellen. Die glatte Bildung der Aldehydsäure unter diesen Reaktionsbedingungen war um so weniger zu erwarten, als Claisen und Manasse[1]), die Entdecker des Campherchinons, gezeigt haben, daß dessen Aufspaltung mit alkoholischem Kali ausschließlich zur Camphersäure führt. Auch Aschan[2]) konstatierte die leichte Oxydierbarkeit des Campherchinons zu Camphersäure beim Kochen mit Alkalien, sogar durch längeres Stehenlassen mit Sodalösung bei gewöhnlicher Temperatur.

Nach unserer Beobachtung geht die gelbe Farbe des Campherchinons beim Verschmelzen mit wäßrigem Kalihydrat zunächst in Violett über, dann wird die Schmelze farblos. Löst man in diesem ersten Stadium eine Probe in Wasser, so erfolgt Gelbfärbung unter Wiederausscheiden von Chinon. Man muß, um zur Aldehydsäure zu kommen, das Schmelzen so lange fortsetzen, bis eine Probe auf Zusatz von Wasser dauernd klar gelöst bleibt. Wahrscheinlich entsteht zunächst eine durch

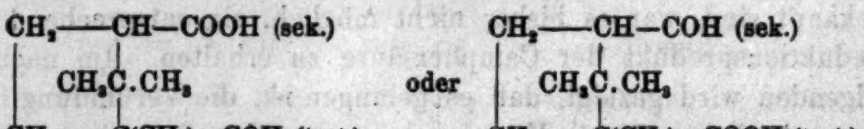
[1]) Ann. Chem. 274, 86 (1893).
[2]) Ber. 27, 1449 (1894).

Wasser zerlegbare additionelle Zwischenverbindung von Chinon mit Kalihydrat, wie solche auch Hoogewerf und van Dorp[1]) bei der Benzilsäurebildung unter ähnlichen Verhältnissen wahrgenommen haben. Dieses labile Additionsprodukt würde sich dann im zweiten Stadium der Reaktion durch Atomverschiebung zum Halbaldehyd der Camphersäure wie folgt umlagern:



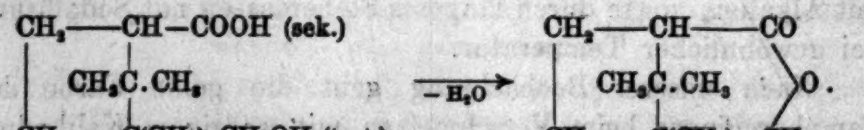
Campherchinon — Zwischenprodukt — Halbaldehyd der Camphersäure

Dabei ergab sich die weitere Frage, welche von den beiden nach der Theorie meiner Camphersäureformel möglichen Aldehydsäuren vorlag, und ob der Aldehydrest darin tertiär oder sekundär an den Camphozeanring gebunden war:



Camphozean-aldehydsäure (tert.-sek.) — oder — Camphozean-aldehydsäure (sek.-tert.)

Die Entscheidung wurde durch elektrolytische Reduktion der Aldehydsäure getroffen, und zwar zugunsten von Formel I. Dabei resultierte eine tert.-sek. Alkoholcarbonsäure, die Oxyisocampholsäure, welche durch Wasserverlust zum β-Campholid[2]) führte:



Oxyisocampholsäure — β-Campholid

Das β-Campholid unterscheidet sich vom α-Campholid unter anderem dadurch, daß es bei Einwirkung von Eisessig-Bromwasserstoff unverändert bleibt, während α-Campholid[3]) durch

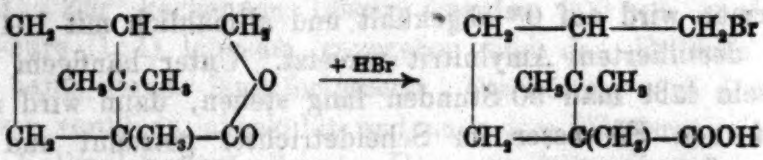
---

[1]) Rec. trav. chim. 1890, S. 226; vgl. Graebe u. Gfeller, Ann. Chem. 276, 7 (1893).

[2]) Haller, Compt. rend. 122, 446 (1896).

[3]) Ber. 29 Ref., 221 (1896); Baeyer u. Villiger, Ber. 32, 3625 (1899).

Anlagerung von Bromwasserstoff zur Bromcampholsäure aufgespalten wird:



α-Campholid — Bromcampholsäure

Wir haben sowohl aus Japancampher die aktive d- als auch aus synthetischem Campher die racemisch-inaktive d + l-Camphozean-aldehydsäure dargestellt. Letztere wollen wir zuerst beschreiben.

Experimenteller Teil.

Mitbearbeitet von **J. van Eys, J. Dorren** und **L. Ackermann**.

I. Darstellung von inaktivem Campherchinon.

Da das racemische Campherchinon bisher nicht dargestellt worden ist, so wollen wir dessen Gewinnungsweise, ausgehend vom Isonitrosocampher, kurz angeben, insoweit sie von der bekannten und bewährten Methode von **Claisen** und **Manasse** in Einzelheiten abweicht.

A. Gewinnung des d + l-Isonitrosocamphers.

100 g inaktiver Campher[1]) wurden mit 500 ccm trockenem Benzol versetzt und 40 g sehr fein pulverisiertes Natrium-Kaliumamid[2]) zugegeben. Sofort setzt die Reaktion ein und

[1]) Der inaktive synthetische Campher wurde uns von der „Rheinischen Campherfabrik" in liberalster Weise zur Verfügung gestellt. Wir sprechen Herrn Direktor Dr. **Stalmann** auch an dieser Stelle dafür unseren Dank aus. Das Fabrikprodukt hatte den Schmp. 171°. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus wenig absolutem Alkohol mit nachfolgender Eiskühlung stieg der Schmelzpunkt auf 178°. Das Präparat war dann chemisch rein und optisch vollständig inaktiv.

[2]) Das Natrium-Kaliumamid entsteht bei erheblich niederer Temperatur (270—280°) als das Natriumamid (600°). Eine Legierung von 20 g Natrium mit 10 g Kalium wurde in einem Eisentiegel mit zweimal durchbohrtem Deckel unter Überleiten von scharf getrocknetem Ammoniakgas mit kleiner Flamme zum Schmelzen gebracht. Das Einleitungsrohr für Ammoniak geht durch den Deckel und mündet ungefähr 1 cm

wird durch Erwärmen auf dem Sandbad unterstützt. Dabei entweichen Ströme von Ammoniakgas. Nach zweistündigem Erwärmen wird auf 0° abgekühlt und allmählich mit 104 ccm frisch destilliertem Amylnitrit versetzt. Unter häufigem Umschütteln läßt man 30 Stunden lang stehen, dann wird nach Zusatz von Eiswasser im Scheidetrichter getrennt und die wäßrige Lösung ausgeäthert, um den gebildeten Amylalkohol zu entfernen. Um den Isonitrosocampher auszufällen, wird mit Essigsäure annähernd neutralisiert und darauf Kohlensäure eingeleitet. Es entsteht ein reichlicher Niederschlag. Das Filtrat wurde mit Benzol ausgeschüttelt und das über Natriumsulfat getrocknete Benzol abdestilliert. Der Rückstand bestand ebenfalls aus Isonitrosocampher. Ausbeute 65 g aus 100 g Campher.

Die Annahme von Claisen und Manasse, daß zwei stereoisomere Formen des aktiven Isonitrosocamphers auftreten, wurde durch Forster und Spinner[1]) bestätigt; wir haben das Rohprodukt sofort auf Campherchinon verarbeitet.

B. Gewinnung des d + l-Campherchinons.

Isonitrosocampher wurde nach dem Verfahren von Lapworth und Chapmann[2]) in Campherchinon umgewandelt. Die Bisulfitmethode von Claisen und Manasse ist nur dahin abgeändert, daß Isonitrosocampher nicht als solcher, sondern in essigsaurer Lösung durch schwefligsaures Alkali zerlegt wird.

50 g Isonitrosocampher werden in 180 ccm Eisessig gelöst und 200 g fein gepulvertes Natriumbisulfit langsam zugefügt. Dabei wird die Mischung unter heftigem Umschütteln über

---

oberhalb des glänzenden Metallspiegels, so daß das Ammoniak nur über die geschmolzene Oberfläche streicht. Allmählich verschwindet der glänzende Spiegel, die ganze Masse wird schwarz und die Wasserstoffentwicklung hört auf. Dies ist ungefähr nach 2 Stunden der Fall. Dann steckt man einen Eisendraht in die Schmelze, damit man sie leicht nach dem Erkaltenlassen im Ammoniakstrom herausziehen kann. Der Natrium-Kaliumamidblock wird im Eisenmörser unter Benzol zerkleinert und unter Benzol aufbewahrt. Die Masse hat eine dunkle Farbe, ist spröde und läßt sich gut pulverisieren. Das Natrium-Kaliumamid erwies sich bei Einwirkung auf Campher als sehr reaktionsfähig.

[1]) Journ. chem. Soc. 101, 1350 (1912).

[2]) Journ. chem. Soc. 79, 380 (1901).

freier Flamme erwärmt und beim Nachlassen der Reaktion eine Stunde lang auf dem Sandbade am Rückflußkühler gekocht. Zur kochenden Lösung werden 200 ccm verdünnte Salzsäure (1 : 1) langsam zugegeben und das Erhitzen noch eine halbe Stunde lang fortgesetzt. Die Lösung wird dann mit Wasser verdünnt, abgekühlt und nach dem Filtrieren mit Soda oder Kalkmilch neutralisiert. Das ausgefällte Campherchinon wird abfiltriert und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Das vom festen Chinon abfiltrierte Wasser wird ausgeäthert, um den darin gelöst gebliebenen Anteil zu gewinnen.

Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigt das d + l-Campherchinon den Schmp. 199°. Ausbeute 37 g aus 50 g Isonitrosocampher. Das Chinon erwies sich in Benzol gelöst als optisch inaktiv.

II. Camphozean-aldehydsäure (tert.-sek.). (Halbaldehyd der Campersäure.)

A. d + l-Camphozean-aldehydsäure.

Je 15 g inaktives Chinon werden mit 45 g zerkleinertem Kalihydrat vermischt und 45 ccm Wasser zugegeben. Diese Mischung wird im Silbertiegel mittels eines mit Thermometer versehenen doppelwandigen Luftbades[1]) auf 280—290° erhitzt, ab und zu rührt man mit einem Silberspatel um. Nach einiger Zeit wird die gelbe Mischung weißgelb und zugleich dickflüssig; dann schlägt die Farbe durch Violett in Braun um, und die Schmelze wird dünnflüssig. Eine Probe wird in Wasser eingetragen, um festzustellen, ob eine klare Lösung entsteht. Die Operation dauert bis zu diesem Endpunkt ungefähr 40 Minuten. Der Tiegelinhalt wird dann in 200—250 ccm Wasser gelöst und schweflige Säure unter Kühlung eingeleitet, bis die Lösung danach riecht. Dann wird dreimal mit Äther ausgeschüttelt, um unverändertes Chinon zu entfernen. Mit dem Chinon geht etwas Aldehydsäure in Lösung, die mit kohlensaurem Natrium der ätherischen Lösung entzogen wird. Die schwefligsaure Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure über-

[1]) Vgl. Anschütz-Reitter, Die Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium S. 25. Bonn, Verlag Fr. Cohen.

sättigt und durch sechsmaliges Ausschütteln mit Äther die Aldehydsäure entzogen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird der abfiltrierte Äther im Wasserbade abdestilliert. Der im Kölbchen verbleibende Rückstand ist dickflüssig und erstarrt beim Stehenlassen zu festen, weißen Krusten. Die Mutterlauge wird abgegossen, das feste Produkt nach dem Zerreiben im Mörser in wenig Äther gelöst und an möglichst kühlem Ort, am besten im Eisschrank, zum Krystallisieren hingestellt. Die so zweimal umkrystallisierte Campheraldehydsäure hat den Schmp. 61—64°. Aus den Mutterlaugen kann man durch längeres Stehenlassen noch weitere Aldehydsäure gewinnen; besser werden daraus sofort die nachfolgend beschriebenen Derivate, wie Semicarbazon, Oxim oder Lacton, dargestellt, welche sich auch aus mit Camphersäure verunreinigter Aldehydsäure gewinnen lassen. Die Aldehydsäure oxydiert sich beim Stehenlassen an der Luft zu Camphersäure, besonders leicht dann, wenn sie sich in Lösung befindet. Der unscharfe Schmelzpunkt der Aldehydsäure deutet darauf hin, daß sie wie die Camphersäure in cis- und cis-trans-Formen auftritt.

0,1511 g gaben 0,3600 g CO_2 und 0,1179 g H_2O.

Gef. $C_{10}H_{16}O_3$ f. C (65,22) −0,24%; f. H. (8,69) +0,04%.

Die Aldehydsäure, in Benzol gelöst, erwies sich als optisch inaktiv.

B. d-Camphozean-aldehydsäure.

Aus Japancampherchinon, welches nach der Methode von Claisen und Manasse[1]) über Isonitrosocampher[2]) mit den für die inaktive Verbindung hier beschriebenen Abänderungen hergestellt wurde, haben wir den optisch aktiven Halbaldehyd der Camphersäure ebenso wie die inaktive Verbindung gewonnen. Die aktive Verbindung, aus Äther krystallisiert, hatte den Schmp. 74—77°, aus wenig Benzol krystallisiert zeigt sie den

---

[1]) Ann. Chem. 274, 86 (1893).

[2]) Isonitrosocampher wurde uns von den Farbwerken vorm. Meister Lucius u. Brüning als chemisch reines Produkt in liberalster Weise zur Verfügung gestellt. Wir sprechen der Direktion auch an dieser Stelle für diese Unterstützung unserer Arbeit den wärmsten Dank aus.

Schmp. 78—80°, die durch das Acetat gereinigte, aus viel Wasser auskrystallisierte Substanz schmolz bei 76—78°. Auch hier ist anzunehmen, daß die Schwankungen im Schmelzpunkt stattfinden, weil die Verbindung in cis- und cis-trans-Formen auftritt.

Bei der Titration mit $^1/_{10}$ n-Natronlauge erwies sich die Säure als einbasisch.

0,1944, 0,2811, 0,2963 g gaben 0,4648, 0,6692, 0,7062 g CO_2 und 0,1527, 0,2194, 0,2304 g H_2O.

Gef. $C_{10}H_{16}O_3$ f. C (65,22) −0,02, −0,22, −0,29%.
f. H (8,69) +0,11, −0,05, −0,04%.

Die Aldehydsäure ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, schwerer löslich in Schwefelkohlenstoff und Wasser. Aus heißem Wasser fällt sie ölförmig aus und erstarrt nach längerem Stehen. $[\alpha]_D^{18°} = +80°25'$ (in Methylalkohol), $c = 10{,}586$. $[\alpha]_D^{18°} = +103{,}01$ (in Benzol), $c = 8{,}265$.

d + l-Camphozean-aldehydsäure-oxim.

Inaktive Aldehydsäure wird in heißem Wasser gelöst und salzsaures Hydroxylamin zugesetzt. Nach einigen Stunden — wenn die Lösung konzentriert ist, sonst nach einigen Tagen — fällt ein krystalliner Niederschlag von Oxim aus. Man filtriert ab und krystallisiert aus heißem Wasser um. Bemerkenswert ist, daß sich das inaktive Oxim weit schwerer bildet, als das aktive. Das racemische Oxim hat den Schmp. 148—149°, es ist in methylalkoholischer Lösung optisch inaktiv.

0,1745 g gaben 0,3842 g CO_2 und 0,1339 g H_2O.
0,1901 g gaben 10,9 ccm N bei 5° und 744 mm.

Gef. $C_{10}H_{17}O_3N$ f. C (60,30) −0,25%; f. H (8,54) +0,04%;
f. N (7,04) −0,15%.

d-Camphozean-aldehydsäure-oxim.

Dieses wurde ebenso dargestellt und umkrystallisiert, wie die inaktive Verbindung. Schmp. 153—155°. Siedep. 165° bei 3 mm. $[\alpha]_D^{18°} = +55°67'$ (in Methylalkohol), $c = 7{,}7$.

0,2717 g gaben 0,6023 g CO_2 und 0,2114 g H_2O.
0,2242 g gaben 13,4 ccm N bei 11,5° und 730 mm.

Gef. $C_{10}H_{17}O_3N$ f. C (60,30) +0,16%; f. H (8,54) +0,10;
f. N (7,04) −0,16%.

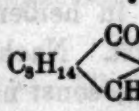
Camphozean-aldehydsäure-semicarbazon.

Die wäßrige Mutterlauge, welche nach dem Auskrystallisieren der d-Camphozean-aldehydsäure verblieb, wurde mit einer kalt gesättigten Lösung von Semicarbazidchlorhydrat versetzt. Nach kurzer Zeit entstand eine Trübung und nach mehrstündigem Stehen ein krystallinischer Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert und zweimal aus Wasser umkrystallisiert; Schmp. 195—196° unter Zersetzung. Wegen der großen Sublimationsfähigkeit wurde die Schmelzpunktbestimmung im zugeschmolzenen Röhrchen vorgenommen.

0,1166, 0,1308 g gaben 0,2343, 0,2620 g CO_2 u. 0,0824, 0,0936 g H_2O. 0,3233 g gaben 50,0 ccm N bei 20° und 753 mm und 0,2521 g gaben 38,4 ccm N bei 18° und 753,2 mm.

Gef. $C_{11}H_{19}O_3N_3$ f. C (54,73) +0,06, −0,09%; f. H (7,94) −0,05, +0,07%; f. N (17,43) +0,21, +0,22%.

(d + l)-Acetoxy-β-campholid[1]),



7 g inaktive Campheraldehydsäure vom Schmp. 61—64° werden mit 10 g Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr 3—4 Stunden lang auf 100° erwärmt. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand, in Äther gelöst, mit Natriumcarbonatlösung durchgeschüttelt. Der Äther wird nach dem Trocknen durch Natriumsulfat abdestilliert und der Rückstand aus Äthylalkohol zweimal umkrystallisiert. Das Acetat zeigt den Schmp. 97—98° und siedet bei 155—156° unter 4 mm. Die Verbindung ist in äthylalkoholischer Lösung optisch inaktiv.

0,1820 g gaben 0,4293 g CO_2 und 0,1288 g H_2O.

Gef. $C_{12}H_{18}O_4$ f. C (63,70) −0,18%; f. H (7,96) −0,04%.

---

[1]) Für das Acetat der Phtalaldehydsäure wurde die entsprechende Lactonformel nach Angabe von Gräbe [Ann. Chem. 239, 85 (1887)] erstmals von Racine aufgestellt und für das Opiansäureacetat fast gleichzeitig auch von Liebermann.

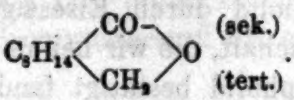
l-Acetoxy-β-campholid.

Wird aus der optisch aktiven d-Camphozean-aldehydsäure nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren gewonnen. Schmp. 124—125°, leicht löslich in Benzol, schwerer in Äther und Äthylalkohol. $[\alpha]_D^{18°} = -78{,}3°$ (in Benzollösung), $c = 5{,}342$.

0,2444 g gaben 0,5704 g CO_2 und 0,1738 g H_2O.

Gef. $C_{12}H_{18}O_4$ f. C (63,70) −0,04%; f. H (7,96) −0,06%.

(d + l)-β-Campholid,



10 g racemische Campheraldehydsäure wurden in 1000 ccm Wasser und 25 g Kaliumcarbonat gelöst und in dem Bredtschen Reduktionsapparat[1]) an einer Kaliumamalgamkathode elektrolytisch reduziert. Es wurde mit einem Strom von 6 Amp. und 20 Volt 18 Stunden lang elektrolysiert. Die Kathodenflüssigkeit wurde abgehebert, auf dem Wasserbad eingedampft, mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Sodalösung geschüttelt, um etwa vorhandene Camphersäure und unverändert gebliebene Aldehydsäure aufzunehmen, dann der Äther abdestilliert und der Rückstand mit Wasserdämpfen übergetrieben. Aus dem Destillat krystallisierte ein Teil des Lactons aus (Schmp. 216—217°). Der Rest wurde aus der wäßrigen Lösung durch Ausäthern gewonnen. Die Verbindung ist optisch inaktiv. Es ist nicht erforderlich, zur Reduktion reine, von Camphersäure freie Aldehydsäure anzuwenden, da das Lacton sich leicht von sauren Beimengungen trennen und in reinem Zustande gewinnen läßt. Von Eisessig-Bromwasserstoff wird β-Campholid ohne Bromwasserstoffanlagerung gelöst.

0,2047 g gaben 0,5361 g CO_2 und 0,1707 g H_2O.

Gef. $C_{10}H_{16}O_2$ f. C (71,42) +0,01%; f. H (9,54) −0,21%.

(d)-β-Campholid.

d-Camphozean-aldehydsäure wurde ebenso wie die racemische Verbindung elektrolytisch reduziert. Das so gewonnene

[1]) Dies. Journ. [2] 84, 792 (1911).

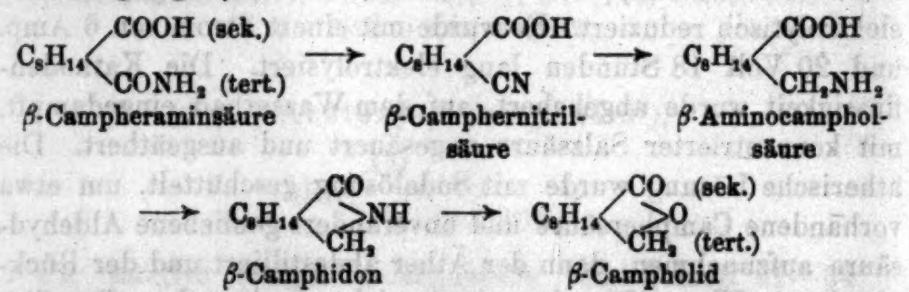
β-Campholid bildet, aus Ligroin umkrystallisiert, weiße Nadeln vom Schmp. 216—217°, aus Wasser läßt es sich gleichfalls krystallisieren.

0,2766 g gaben 0,7236 g CO_2 und 0,2362 g H_2O.

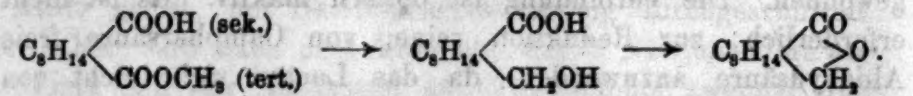
Gef. $C_{10}H_{16}O_2$ f. C (71,42) −0,07%; f. H (9,54) −0,06%.

$[\alpha]_D^{18°} = +35°36'$ (in Methylalkohol), $c = 8{,}033$, $+46°5'$ (in Benzol), $c = 6{,}164$. Haller und Blanc geben für β-Campholid den Schmp. 218—220° an und $[\alpha]_D^{15°} = +39°20'$. Zum Unterschied von α-Campholid bleibt nach Haller und Blanc das β-Campholid durch Eisessig-Bromwasserstoff unverändert, eine Eigenschaft, die wir bei unserem optisch aktiven und inaktiven β-Campholid bestätigt fanden.

Das β-Campholid ist in seiner Entstehung aus β-Campheraminsäure durch nachstehende Umsetzungsfolge nicht mit Sicherheit festgelegt:[1])



Das β-Campholid entsteht aus saurem Camphersäure-β-methylester[2]) durch Reduktion mit Natrium in Alkohol. Die Ausbeute ist aber gering, nur 26 g aus 1 kg Ester:

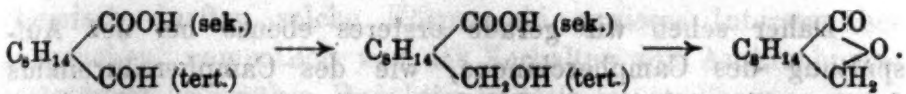


Die beste Darstellungsweise für β-Campholid ist die hier beschriebene aus Camphozean-aldehydsäure, welche ganz glatt verläuft:

---

[1]) Noyes, Ber. 27, 917 (1894); Hoogewerf u. van Dorp, Ber. 29 Ref., 96 (1897); Rupe u. Splittgerber, Ber. 40, 4316 (1907); Tafel u. Bublitz, Ber. 38, 3811 (1905). Auf die Ursache, warum man das β-Campholid weder aus β-Aminocampholsäure noch aus β-Camphidon mittels salpetriger Säure in reinem Zustande erhalten konnte, werden wir demnächst zurückkommen. In Betreff der Nomenklatur vgl. dies. Journ. [2] 84, 788 (1911).

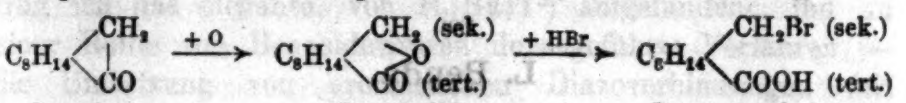
[2]) Haller u. Blanc, Chem. Centr. 1906, I, S. 35.



Camphozean-aldehydsäure — Oxycampholsäure (tert.-sek.) — β-Campholid

Das isomere α-Campholid, welches wir nach den Angaben von Baeyer und Villiger[1]) aus Japancampher mit Kaliumpersulfat erhielten, hat den Schmp. 211° und ist linksdrehend; $[\alpha]_D^{18°} = -34°$ (in Benzol)[2]), $c = 5{,}474$. Durch Anlagerung von Bromwasserstoff in Eisessiglösung entsteht daraus Bromcampholsäure (sek.-tert.) Schmp. 175° (unter Zersetzung); letztere spaltet mit Alkalien leicht Bromwasserstoff ab unter Rückbildung von α-Campholid.

Das racemische α-Campholid, welches wir aus dem inaktiven Kunstcampher mit Persulfat darstellten, zeigte, aus Ligroin krystallisiert, den Schmp. 210—211°; es ist optisch inaktiv und gibt mit Eisessig-Bromwasserstoff eine Bromcampholsäure vom Schmp. 169—170° (unter Zersetzung).



Campher — α-Campholid — Bromcampholsäure

Hiermit ist der Beweis erbracht, daß in der aus dem Campherchinon durch Alkalischmelze von uns gewonnenen Camphozean-aldehydsäure, welche bei der Reduktion ausschließlich β-Campholid bildet, das Carboxyl am sekundären Kohlenstoff des Camphozeanringes steht.

Von den beiden Carboxylen der Camphersäure zeigt das sekundäre stärker saure Eigenschaften als das tertiär gebundene.[3])

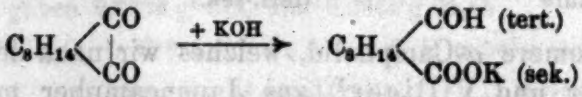
---

[1]) Ber. 32, 3626 (1899).

[2]) Tafel u. Bublitz, Ber. 38, 3810 (1905), geben $[\alpha]_D = -21°\,85'$ an.

[3]) Die verschiedenen Funktionen der Carboxyle in der Camphersäure habe ich schon früher bewiesen [Ber. 19, 515 (1886) und Chem.-Ztg. 20, 343 (1896)] durch Versuche über die weitere Veresterung des sauren Camphersäureesters und Vergleiche mit dem diesbezüglichen Verhalten der symmetrisch gebauten Apocamphersäure. Daraus zog ich den Schluß, daß Camphersäure eine sek.-tert. Dicarbonsäure sei [vgl. Anschütz, Ber. 30, 2653 (1897)]. Menschutkin und Brühl [Ber. 24, 3409 (1891)] sprechen im Gegensatz dazu die Camphersäure auf Grund der Esterifikationsgeschwindigkeit als ditertiäre Säure an. Br.

Daher sehen wir gerade ersteres ebenso bei der Aufspaltung des Campherchinons, wie des Camphersäureimids durch starke Alkalien in Salzform auftreten:



Campherchinon — Camphozean-aldehydsaures Kalium

Camphersäureimid — Campheraminsaures Kalium

Über Arsenverbindungen der Anthrachinonreihe;

von

L. Benda.

Unter den zahlreichen, bisher bekannt gewordenen und von Ehrlich biologisch geprüften aromatischen Arsenverbindungen befinden sich verhältnismäßig nur wenige, die nicht der Benzolreihe angehören. Zu diesen Ausnahmen zählen einige Abkömmlinge des Naphtalins. Arsenderivate des Anthracens sind aber überhaupt noch nicht beschrieben.

Es ist auch von den eigentlichen Anthracen–Arsenverbindungen in chemotherapeutischer Beziehung nicht viel Interessantes zu erwarten angesichts der wenig günstigen Erfahrungen, die man in der Naphtalinreihe gemacht hat.[1]) Dagegen schien es mir nicht überflüssig, arsenhaltige Anthrachinone kennen zu lernen, denn ihre biologischen Eigenschaften konnten nicht vorausgesagt werden[2]), und auch rein

---

[1]) Die 1-Naphtylamin-4-arsinsäure z. B. [L. Benda u. R. Kahn, Ber. 41, 1676 (1908); vgl. O. u. R. Adler, Ber. 41, 934 (1908)] ist zwei- bis dreimal giftiger als die Arsanilsäure, ohne deren therapeutische Wirksamkeit auch nur annähernd zu erreichen.

[2]) Bekanntlich werden gewisse — arsenfreie — Anthrachinonderivate therapeutisch verwendet.

chemisch durften solche Körper ein gewisses Interesse beanspruchen; namentlich war das Verhalten von Anthrachinonarsinsäuren gegenüber Reduktionsmitteln zu studieren.

Schon die Arsinsäuren der Benzolreihe liefern verschiedene Klassen von Reduktionsprodukten, die Arsinoxyde (arsinige Säuren), die Arsenoverbindungen, die Arsine.[1]) — In der Anthrachinonreihe waren außerdem noch solche Verbindungen zu erwarten, die sich von — in den CO-Gruppen — reduzierten Anthrachinonen ableiten.

Es hat sich nun freilich im Verlaufe meiner Untersuchungen herausgestellt, daß viele dieser Produkte, namentlich die Arsenoanthrahydrochinone wegen ihrer außerordentlichen Unbeständigkeit sich der genauen chemischen und biologischen Prüfung entziehen. Wie wir später sehen werden, sind sie noch weit luftempfindlicher, als die bisher bekannten Arsenoverbindungen.

Zwecks Darstellung der Anthrachinonarsinsäuren[2]) übertrug ich das elegante, von H. Bart[3]) aufgefundene und an einer Reihe von Benzolderivaten durchgeführte Verfahren — die Umsetzung von aromatischen Diazoverbindungen mit arsenigsauren Salzen — auf die Anthrachinonreihe.[4]) Diese Methode gibt bei manchen (überraschenderweise und im Gegensatz zu einzelnen Diazobenzolderivaten selbst bei „schwachen")

---

[1]) Primäre aromatische Arsine mit substituiertem Kohlenwasserstoffrest sind von R. Kahn (Chem. Ztg. 1912, 1099) dargestellt und untersucht worden.

[2]) Die Arsensäureschmelze von Aminen, mittels welcher Béchamp [Compt. rend. 56, I, 1172 (1863)] das Anilin arsenierte, und nach welcher Methode ich später, zum Teil gemeinschaftlich mit R. Kahn, eine größere Anzahl von Amidobenzolarsinsäuren dargestellt habe [Ber. 41, 1673 (1908); 42, 3619 (1909); 44, 3293 (1911) usw.], gibt schon in der Naphtalinreihe nur wenig befriedigende Resultate; beim α-Aminanthrachinon scheint sie ganz zu versagen.

[3]) D.R.P. 250264.

[4]) Bart empfiehlt zur Erzielung guter Ausbeuten in alkalischer, eventuell neutraler Lösung zu arbeiten und sagt, daß bei Gegenwart von Säure die Ausbeuten um so geringer werden, je höher die H-Ionenkonzentration sei; im allgemeinen ist dies zutreffend, in einzelnen Fällen aber, wie ich dies z. B. beim 2,4-Dinitranilin (A.P. 1075538, übertragen auf Höchst, D.R.P. 266944) nachgewiesen habe, entsteht im Gegenteil die Arsinsäure nur in stark saurer Lösung.

Diazoanthrachinonen vorzügliche Ausbeuten; fast quantitativ verläuft sie z. B. beim tetrazotierten 1,5-Diamino-4,8-dioxyanthrachinon; sehr gute Ausbeuten liefern auch α-Aminoanthrachinon und 1,4-Aminooxyanthrachinon; nicht ganz so günstig verhält sich die Monodiazoverbindung des 1,4-Diaminoanthrachinons, und β-Aminoanthrachinon gibt eine Ausbeute an β-Anthrachinonarsinsäure von nur etwa 25% der Theorie. — In einigen Fällen scheint die Methode ganz zu versagen; so gelang es mir bei den Aminoalizarinen nicht, die zu erwartenden Alizarinarsinsäuren zu isolieren oder auch nur mit Sicherheit nachzuweisen.

Was die Diazotierung der Aminoanthrachinone anbelangt, so habe ich mich im allgemeinen an die von Gattermann[1]) gegebenen Vorschriften gehalten, fand jedoch, daß zur Erzielung einer vollständigen und raschen Diazotierung in vielen Fällen erforderlich ist, mit einem sehr großen Überschuß von Nitrosylschwefelsäure zu arbeiten und diese — ohne zu kühlen — auf einmal (nicht tropfenweise) zuzugeben. Auf diese Weise wird beispielsweise β-Aminoanthrachinon bei gewöhnlicher Temperatur fast augenblicklich diazotiert, während man nach Gattermann[2]) mit Eis kühlen, andauernd rühren und mindestens eine Nacht lang in Eis stehen lassen muß.[3]) Selbst bei der Monodiazotierung von 1,4-Diaminoanthrachinon scheint ein großer Überschuß von Nitrit nicht zu schaden, vorausgesetzt, daß man das Amin nach der angegebenen Methode[4]) in verdünnter Schwefelsäure suspendiert, also nicht in konzentriert schwefelsaurer Lösung arbeitet.

Die Anthrachinonarsinsäuren sind zum Teil gut krystallisierende Körper; manche von ihnen, namentlich die mehrfach substituierten Derivate, konnten jedoch infolge ihrer Schwerlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur auf dem

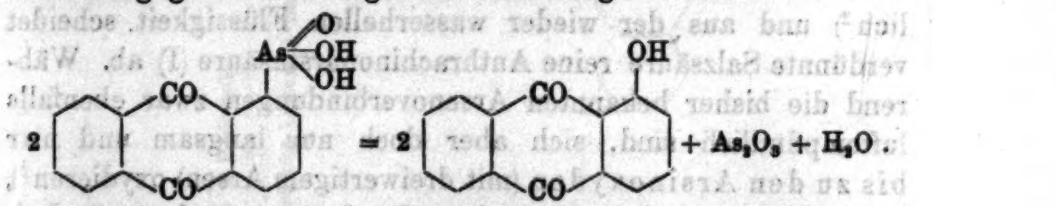
[1]) Ann. Chem. 393, 132 ff. (1912). [2]) Ebenda S. 149.

[3]) F. Kaufler [Z. f. Farb. u. Text. 2, 469 (1903); vgl. a. Ber. 37, 59 (1904)] führt die Diazotierung von β-Aminoanthrachinon — da er „in ziemlich konzentrierter Schwefelsäure oder Salzsäure keine befriedigenden Ausbeuten erhalten konnte" — auf recht kompliziertem Wege in Eisessig-Salzsäure mit Amylnitrit aus nach einer Methode, die Hantzsch und Jochem [Ber. 34, 3338 (1901)] für andere Fälle vorgeschlagen haben.

[4]) Gattermann, Ann. Chem. 393, 158 (1912).

Umweg über die verhältnismäßig leicht isolierbaren Natriumsalze gereinigt werden. Die einfachsten Verbindungen — α- und β-Anthrachinonarsinsäure — sind farblos oder doch kaum (gelblich) gefärbt, die Oxy-, Amino-, Nitrooxy-, Aminooxyanthrachinonarsinsäuren sind intensiv gelb bis violett. Einige davon besitzen Farbstoffcharakter, doch ist ihre Affinität zur Wolle in saurem Bade trotz des AsO_3H_2-Restes nicht stark ausgeprägt, manche, wie z. B. die 4-Aminoanthrachinon-1-arsinsäure (das „Atoxyl" der Anthrachinonreihe) liefern mit Baryt, Thonerde usw. Lacke von vorzüglicher Licht-, Kalk- und Wasserechtheit. Mit Magnesiamischung, sowie mit Chlorcalcium geben die Anthrachinonarsinsäuren schon bei gewöhnlicher Temperatur Niederschläge, im Gegensatz zu den Arsinsäuren der Benzolreihe, die bekanntlich im allgemeinen durch die genannten Agentien in der Kälte nicht fällbar und daher leicht von Arsensäure zu trennen sind.

Im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, zersetzen sich die Anthrachinonarsinsäuren erst weit über 200°. Anthrachinon-α-arsinsäure liefert bei hohem Erhitzen u. a. Erythrooxyanthrachinon, arsenige Säure und Wasser; diese interessante Zersetzung geht nach folgender Gleichung vor sich:



Die Nitrierung von 4-Oxyanthrachinon-1-arsinsäure gelingt nur dann glatt, wenn man einen ziemlich großen Überschuß von Nitrierungsmitteln anwendet. Dabei entsteht — selbst mit 3 Mol. Mischsäure — nicht etwa ein Gemisch von Isomeren oder verschieden hoch nitrierten Produkten, sondern eine einheitliche Mononitroverbindung, 3-Nitro-4-oxy-anthrachinon-1-arsinsäure; die Konstitution wurde festgelegt durch Reduktion der Nitrogruppe, gleichzeitige Abspaltung des AsO_3H_2-Restes und Überführung des entstandenen Aminooxyanthrachinons in Alizarin.[1]) Noch träger verläuft die Nitrierung von

[1]) Bei dieser Gelegenheit wurde festgestellt, daß die Literaturangaben über das 2-Amino-1-oxyanthrachinon in einigen Punkten ungenau sind (vgl. exp. Teil).

Anthrarufin-4,8-diarsinsäure. Mischsäure, in großem Überschuß, wirkt bei 30° überhaupt nicht ein; man muß bei 80° nitrieren und erhält dann allerdings direkt ein Dinitroprodukt. Die Reduktion der Nitro- zu den Aminoarsinsäuren kann mit Eisenoxydul in alkalischer Lösung ausgeführt werden, doch gibt diese Methode, die ich früher für die Darstellung von Aminobenzolarsinsäuren aus den Nitroverbindungen — also für solche Reduktionen, bei denen der AsO_3H_2-Rest unverändert bleiben soll — vorgeschlagen habe[1]), hier in der Anthrachinonreihe weniger gute Resultate, wenn nicht besonders vorsichtig (vgl. exp. Teil) gearbeitet wird; auch bei der Verwendung von Natriumamalgam finden Nebenreaktionen statt, auf die ich unten näher eingehen werde.

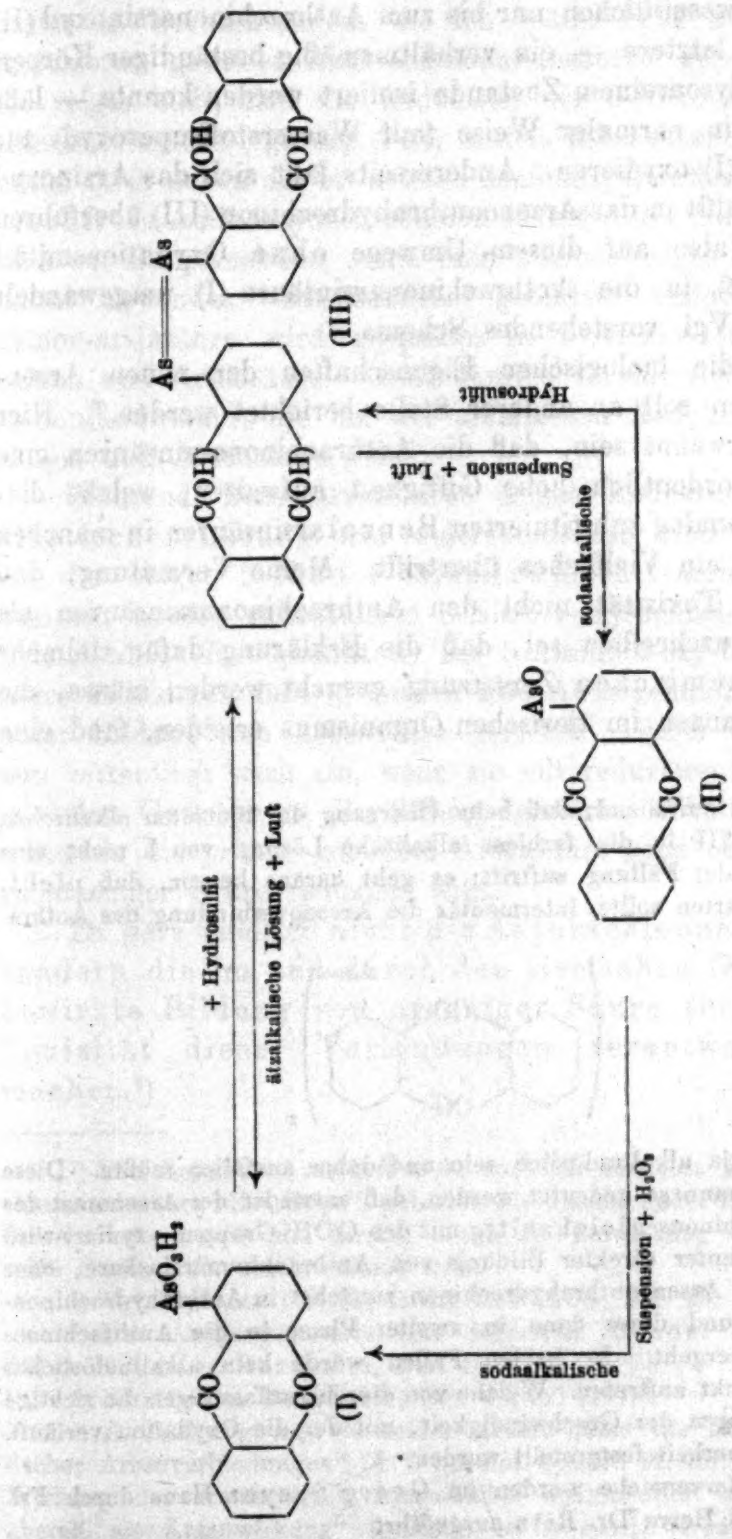
Interessant ist das Verhalten der Arsenoverbindungen, die durch Reduktion von Anthrachinonarsinsäuren mit Natriumhydrosulfit entstehen. Aus α-Anthrachinonarsinsäure (I) erhält man eine dunkelschokoladebraune Substanz, die sich in verdünnter (n/1) Natronlauge sehr leicht und klar mit blutroter Farbe löst; in ihr liegt die Arsenoverbindung des Anthrahydrochinons (III) vor. Diese blutrote, ätzalkalische Lösung entfärbt sich nun aber in Berührung mit Luft fast augenblicklich[2]) und aus der wieder wasserhellen Flüssigkeit scheidet verdünnte Salzsäure reine Anthrachinonarsinsäure (I) ab. Während die bisher bekannten Arsenoverbindungen zwar ebenfalls luftempfindlich sind, sich aber doch nur langsam und nur bis zu den Arsinoxyden (mit dreiwertigem Arsen) oxydieren[3]), welch letztere erst durch stärkere Oxydationsmittel — wie Jod, Wasserstoffsuperoxyd — in die Arsinsäuren übergeführt werden können, geht also hier die spontane Oxydation bis zur Arsinsäure und zwar fast momentan vor sich. Bei Abwesenheit von Ätzalkali und in Gegenwart von Soda führt die Oxy-

---

[1]) Darstellung von p-Phenylendiaminarsinsäure [Ber. 44, 3302 (1911)], Diaminomethoxyphenylarsinsäure [Ber. 47, 1001 (1914)], Triaminophenylarsinsäure [Ber. 47, 1316 (1914)].

[2]) Über das Verhalten der Arsenoverbindung in neutraler Lösung vgl. exp. Teil.

[3]) Alkalische Salvarsanlösungen enthalten bekanntlich nach längerem Stehen an der Luft stets gewisse Mengen des giftigen 4-Oxy-3-aminophenylarsinoxyds [Ehrlich u. Bertheim, Ber. 45, 764 (1912)].

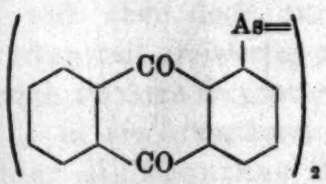

C(OH)
C(OH)
As
As
(III)
Hydrosulfit
Suspension + Luft
sodaalkalische
AsO
CO
CO
(II)
+ Hydrosulfit
ätzalkalische Lösung + Luft
AsO_3H_2
CO
CO
(I)
Suspension + H_2O_2
sodaalkalische

dation im wesentlichen nur bis zum Anthrachinonarsinoxyd (II) und dieses letztere — ein verhältnismäßig beständiger Körper, der in analysenreinem Zustande isoliert werden konnte — läßt sich dann in normaler Weise (mit Wasserstoffsuperoxyd) zur Arsinsäure (I) oxydieren. Andererseits läßt sich das Arsinoxyd mit Hydrosulfit in das Arsenoanthrahydrochinon (III) überführen und kann also auf diesem Umwege ohne Oxydationsmittel (außer Luft) in die Anthrachinonarsinsäure (I) umgewandelt werden.[1]) Vgl. vorstehendes Schema.

Über die biologischen Eigenschaften der neuen Arsenverbindungen soll an anderer Stelle berichtet werden.[2]) Hier mag nur erwähnt sein, daß die Anthrachinonarsinsäuren eine ganz außerordentlich hohe Giftigkeit aufweisen, welche diejenige der analog substituierten Benzolarsinsäuren in manchen Fällen um ein Vielfaches übertrifft. Meine Vermutung, daß diese hohe Toxizität nicht den Anthrachinonarsinsäuren als solchen zuzuschreiben sei, daß die Erklärung dafür vielmehr in einer chemischen Zersetzung gesucht werden müsse, die diese Substanzen im tierischen Organismus erleiden, fand eine

---

[1]) Es ist auffallend, daß beim Übergang der blutroten alkalischen Lösung von III in die farblose alkalische Lösung von I nicht eine (vorübergehende) Fällung auftritt; es geht daraus hervor, daß nicht, wie man erwarten sollte, intermediär die Arsenoverbindung des Anthrachinons:



entsteht, die ja alkaliunlöslich sein und daher ausfallen müßte. Diese Erscheinung kann so gedeutet werden, daß entweder der Arsenorest des Anthrahydrochinons gleichzeitig mit den C(OH)-Gruppen oxydiert wird (zu AsO_3H_2) unter direkter Bildung von Anthrachinonarsinsäure, oder aber, daß das Arsenoanthrahydrochinon zunächst in Anthrahydrochinonarsinsäure und diese dann in zweiter Phase in die Anthrachinonarsinsäure übergeht. In beiden Fällen würde kein alkaliunlösliches Zwischenprodukt auftreten. Welche von diesen Auffassungen die richtige ist, konnte wegen der Geschwindigkeit, mit der die Oxydation verläuft, nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

[2]) Die Tierversuche wurden im Georg Speyer-Haus durch Frl. Leupold und Herrn Dr. Ritz ausgeführt.

Stütze in Beobachtungen, die ich später beim alkalischen Reduzieren gewisser Anthrachinonarsinsäuren gemacht habe: Es zeigte sich, daß die Reduktion der 3-Nitro-4-oxyanthrachinonarsinsäure (vgl. exp. Teil) mittels alkalischer Reduktionsmittel stets neben der erwarteten Aminooxyarsinsäure auch das arsenfreie Aminooxyanthrachinon liefert; diese Nebenreaktion wird zur Hauptreaktion, wenn man überschüssiges Reduktionsmittel anwendet. Die zunächst gebildete Aminooxy-anthrachinon-arsinsäure wird gespalten in 2-Amino-1-oxy-anthrachinon und Arsensäure. Ganz ähnlich verhält sich α-Anthrachinon-arsinsäure, die bei der alkalischen Reduktion Anthrachinon und Arsensäure gibt.[1])

Während Benzolarsinsäuren gegen Reduktionsmittel in alkalischer Lösung sehr widerstandsfähig sind[2]), und z. B. die der obigen 3-Nitro-4-oxyanthrachinon-1-arsinsäure vollkommen analog substituierte 3-Nitro-4-oxy-benzol-arsinsäure[3]) sich alkalisch fast quantitativ zur 3-Amino-4-oxy-benzol-arsinsäure reduzieren läßt[4]), werden also Anthrachinonarsinsäuren unter Bildung von Arsensäure zersetzt. Dieser Zerfall tritt nun vermutlich auch ein, wenn sie mit reduzierend wirkenden lebenden Geweben in Berührung kommen, wobei dann wohl weiterhin die primär gebildete Arsensäure ganz oder teilweise zu arseniger Säure reduziert wird.

Es wäre demnach nicht die Anthrachinonarsinsäure, sondern die im und durch den tierischen Organismus bewirkte Bildung von arseniger Säure für die hohe Toxizität dieser Verbindungen verantwortlich zu machen.[5])

---

[1]) Die Reduktion verläuft wohl so, daß zunächst Anthrahydrochinonarsinsäure (die „Küpe") gebildet wird, dann findet die Abspaltung des Arsinsäurerestes und hierauf durch die Einwirkung des Luftsauerstoffs Bildung von Anthrachinon statt.

[2]) Vgl. Fußnote 1 S. 78; ferner L. Benda, Ber. 44, 3578 ff. (1911).

[3]) Das Ausgangsmaterial für Salvarsan [Benda, Ber. 44, 3449 (1911); Benda u. Bertheim, Ber. 44, 3445 (1911)].

[4]) Ehrlich u. Bertheim, Ber. 45, 757 (1912).

[5]) E. Sieburg sagt in seiner Arbeit „über die Biologie aromatischer Arsenverbindungen" (Z. f. physiol. Chemie 97, 75): „Die toxische Wirkung der aromatischen Arsenikalien dokumentiert sich qualitativ überall als Arsenwirkung" (gemeint ist Arsenikwirkung). Für die

Im Einklang mit dieser Auffassung steht die Tatsache, daß β-Anthrachinonarsinsäure, deren Arsinsäurerest durch alkalische Reduktionsmittel viel weniger leicht abgespalten wird als derjenige der α-Säure (vgl. exp. Teil), nur etwa $^1/_5$ der Giftigkeit dieser letzteren aufweist.

Im Nachfolgenden sollen zunächst nur einige typische Vertreter der Anthrachinonarsenreihe beschrieben werden. Die Untersuchungen über eine Anzahl analoger Substanzen, die zum Teil gemeinschaftlich mit Herrn Dr. P. Karrer ausgeführt wurden, sind noch nicht abgeschlossen.

Experimenteller Teil.

Anthrachinon-α-arsinsäure.

22,3 g α-Aminoanthrachinon werden in 80 ccm Schwefelsäure (66° Bé) gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Mischung von 70 g Nitrose (enthaltend 47% Nitrosylschwefelsäure) und 60 ccm Schwefelsäure (66° Bé) diazotiert. Dann rührt man in 600 g Eis ein, saugt nach einer halben Stunde den krystallinischen, rötlich gefärbten Niederschlag ab, schlämmt ihn mit 250 ccm Wasser an und trägt ihn in eine Lösung von 25 g Natriumarsenit in 250 ccm Wasser und 250 ccm 2 n-Sodalösung auf einmal ein; es tritt sofort sehr starkes Schäumen auf; man rührt nun, ohne zu erwärmen, 3—4 Stunden lang, wobei sich allmählich das Natriumsalz der Arsinsäure in silbergrauen, glänzenden Schuppen abscheidet. Am nächsten Tage wird abgesaugt, der Niederschlag mit 500 ccm Wasser aufgekocht, die Lösung durch Zusatz von Tierkohle geklärt und nach dem Filtrieren mit Salzsäure gefällt; die farblose bis schwach gelbliche, krystallinische Abscheidung wird abgesaugt, gut mit Wasser ausgewaschen und getrocknet

---

Anthrachinonarsinsäuren scheint nach dem oben Gesagten dieser Satz zuzutreffen; seine allgemeine Gültigkeit zu diskutieren, ist hier nicht der Ort. Es wäre von Interesse, bei einer großen Anzahl der verschiedensten Arsinsäuren festzustellen, ob, in welchem Grade und mit welcher Geschwindigkeit sie durch alkalische, rein chemische Reduktionsmittel gespalten werden und ob ihre Giftigkeit proportional dieser — in vitro — ermittelten „Spaltbarkeit" zunimmt.

(8 g). Aus der Mutterlauge des Natriumsalzes werden durch Ansäuern weitere 7 g der freien Arsinsäure gewonnen. Gesamtausbeute 15 g.

Für die Analyse wurde das Rohprodukt aus der 80fachen Menge 75prozent. Essigsäure umkrystallisiert.

0,3364 g (bei 120° getr.) gaben 0,1563 g As_2S_5.

Berechnet für $C_{14}H_9O_5As$:		Gefunden:
As	22,59	22,40 %.

Farblose Nadeln; schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Methyl- und Äthylalkohol, konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. 2 n-Natriumacetat löst leicht in der Wärme, n-Natronlauge, 2 n-Soda sehr leicht bei gewöhnlicher Temperatur. Alkohol fällt das Natriumsalz aus seiner wäßrigen Lösung in weißen Flocken. Krystallinisch wird es erhalten, wenn man die wäßrige Anschlämmung der freien Säure mit der äquivalenten Menge n-Natronlauge verrührt. Barytwasser gibt eine amorphe, Magnesiamixtur, zu der ammoniakalischen Lösung gesetzt, eine krystallinische Fällung, in sehr verdünnter Lösung — erst nach einigen Minuten — filzige Nadeln; ähnlich verhält sich Chlorcalcium. Versetzt man die farblose Lösung der Säure in n-Lauge mit überschüssigem Natriumhydrosulfit, so färbt sie sich zunächst — bei gewöhnlicher Temperatur — orange, nach kurzer Zeit, rascher beim Erwärmen, entsteht ein dicker, braunroter bis schokoladebrauner Niederschlag, der sich in 2 n-Soda bei gewöhnlicher Temperatur nicht, in n-Natronlauge aber sehr leicht mit intensiv roter Farbe löst.[1])

Reduktion der Anthrachinon-α-arsinsäure mit Hydrosulfit zum Arsenoanthrahydrochinon und Regeneration der Arsinsäure durch Luft.

2 g der Arsinsäure werden in 10 ccm n-Natronlauge und 80 ccm Wasser gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit einer filtrierten Lösung von 40 g Hydronit (Cassella) in 150 ccm Wasser vermischt; man wärmt langsam auf 50° an und hält eine Stunde lang bei dieser Temperatur; es entsteht ein dunkelbraunroter Niederschlag. Man erhitzt dann noch

[1]) Vgl. Einleitung.

$2^1/_2$ Stunden lang auf 60°, saugt ab und wäscht gut mit Wasser aus.

Der braune Rückstand, der in 2 n-Soda unlöslich, in Alkohol und Äther mit gelber, in n-Lauge außerordentlich leicht mit blutroter Farbe löslich ist, stellt die Arsenoverbindung des Anthrahydrochinons dar. Die Alkalilöslichkeit verdankt er den reduzierten CO-Gruppen des Anthrachinonrestes.

Er wird nun in 20 ccm n-Lauge und 30 ccm Wasser gelöst, die rote Lösung bis zur Entfärbung gerührt und dann mit verdünnter Salzsäure angesäuert; es fallen sofort weiße Nadeln aus. Nach kurzem Stehen wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet (1,4 g = 70%). Die Verbindung erweist sich nach Eigenschaften und Analyse als Anthrachinon-α-arsinsäure, womit erwiesen ist, daß die Arsenoverbindung im Gegensatz zu den bisher bekannten Arsenoverbindungen durch bloße Einwirkung von Luftsauerstoff bis zur Arsinsäure oxydiert wird.

0,1654 g gaben 0,3063 g CO_2 und 0,0426 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_9O_5As$:		Gefunden:
C	50,61	50,51 %
H	2,71	2,88 „ .

Einwirkung von Natriumamalgam auf Anthrachinon-α-arsinsäure. Abspaltung des Arsinsäurerestes.

2 g Arsinsäure werden in 40 ccm n-Lauge gelöst und mit 50 g 4prozent. Natriumamalgam verrührt; es tritt starkes Schäumen ein, die Flüssigkeit färbt sich vorübergehend rotbraun, dann wird beim Rühren an der Luft die Masse grünlich und allmählich entsteht ein dicker, graugrüner Brei. Nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbad wird mit viel Wasser verdünnt, vom Quecksilber getrennt, das graue, in der alkalischen Flüssigkeit unlösliche Pulver abgesaugt, gewaschen und getrocknet: 0,75 g, entsprechend 60% der Theorie (auf Anthrachinon bezogen). Durch Sublimation erhält man feine Nadeln von reinem Anthrachinon.

Bei der alkalischen Reduktion ist also — im Gegensatz zu dem Verhalten der Benzolarsinsäuren — der Arsenrest ab-

gespalten worden.[1]) Die Spaltung erfolgt jedoch nicht glatt, auch dann nicht, wenn man einen großen Überschuß von Natriumamalgam anwendet.[2])

Versuche, die Anthrachinonarsinsäure durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak in Anthracenarsinsäure umzuwandeln[3]), blieben erfolglos, was wohl durch die oben nachgewiesene geringe Haftfestigkeit des Arsenrestes zu erklären ist.

Überführung von Anthrachinon-α-arsinsäure in Erythrooxyanthrachinon.

4 g Arsinsäure wurden im Sandbad bis zur Zersetzung erhitzt; es entwich Wasser und es sublimierten feine, gelbe Nadeln, vermischt mit einer orangeroten amorphen Substanz. Beim Extrahieren des gesamten Sublimates (1,8 g) mit heißem Alkohol blieb arsenige Säure zurück; aus der gelben alkoholischen Lösung krystallisierten goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 193° (unkorr.), die sich beim Kochen mit n-Natronlauge mit roter Farbe lösten und aus Erythrooxyanthrachinon bestanden.

0,2015 g gaben 0,5522 g CO_2 und 0,0694 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_8O_3$:		Gefunden:
C	75,00	74,74 %
H	3,57	3,80 „ .

Der Rückstand von der Sublimation — eine braune, glasige Masse — wurde nicht näher untersucht.

Anthrachinon-α-arsinoxyd.

2 g Arsinsäure werden in 10 ccm n-Lauge und 80 ccm Wasser gelöst und die filtrierte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit einer filtrierten, vollkommen klaren (und während

---

[1]) Vgl. hierzu Fußnote 1, S. 78.

[2]) Aus dem alkalischen Filtrat lassen sich durch Ansäuern 0,75 g oder 37 % der angewendeten Menge Arsinsäure abscheiden.

[3]) Analog der von Graebe und Blumenfeld [Ber. 30, 1118 (1897)] beschriebenen Darstellung von Anthracencarbonsäure und der von Robert E. Schmidt [Ber. 37, 70 (1904)] und Liebermann (Ann. Chem. 212, 57) ausgeführten Umwandlung von Anthrachinonsulfonsäuren in Anthracensulfonsäuren.

des Filtrierens kalt gehaltenen) Lösung von 40 g Hydronit (Cassella) in 150 ccm Wasser vermischt; es entsteht ein vorübergehend orange gefärbter, sich jedoch bald bräunender Niederschlag, der nach kurzer Zeit dunkel schokoladefarben wird; man wärmt langsam auf 60° an, hält etwa $^1/_2$ Stunde lang bei dieser Temperatur und steigert letztere dann auf 65°. Nach einer weiteren Viertelstunde saugt man den Niederschlag[1]) (Arsenoanthrahydrochinon s. o.) ab, wäscht mit Wasser gut aus, bringt das Produkt in eine kleine Porzellanschale, überschichtet mit 100 ccm 2 n-Sodalösung und erhitzt unter beständigem Rühren, bis die braune Färbung in schmutzig Grüngelb übergegangen ist; ein kleiner Teil geht hierbei in Lösung (farblos). Man saugt dann heiß ab, wäscht mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion und trocknet im Vakuumexsiccator. Ausbeute: 1,1 g = 62% der Theorie. Die Substanz ist analysenrein.

0,1681 g gaben 0,3488 g CO_2 und 0,0414 g H_2O.
0,2048 g gaben 0,4237 g CO_2 und 0,0540 g H_2O.
0,2910 g gaben 0,1518 g As_2S_3.

Berechnet für $C_{14}H_7O_3As$:		Gefunden:	
C	56,37	56,59	56,42%
H	2,35	2,76	2,9 „
As	25,17	25,23%	

[1]) Dieser braune Niederschlag, der zweifellos das Arsenoanthrahydrochinon darstellt (s. S. 84 und Einleitung), löst sich in Alkohol und merkwürdigerweise auch in Äther fast vollständig auf. Digeriert man ihn in noch feuchtem Zustande kurze Zeit mit Alkohol und saugt dann rasch von Ungelöstem ab, so erhält man eine intensiv gelbe Lösung, aus der sich bei längerem Stehen ein gelber in Alkohol und Äther unlöslicher Niederschlag abscheidet. Er besteht, wie die qualitative Prüfung erwies, aus einem Gemisch von Anthrachinonarsinoxyd und -arsinsäure. Ein so erhaltenes Präparat hatte nach der Analyse die — quantitativ natürlich rein zufällige — Zusammensetzung von 2 Mol. Arsinoxyd + 1 Mol. Arsinsäure:

0,1638 g gaben 0,3250 g CO_2 und 0,0410 g H_2O.
0,2751 g gaben 0,1382 g As_2S_3.

Berechnet für $C_{42}H_{28}O_{11}As_3$:		Gefunden:
C	54,31	54,11%
H	2,48	2,80 „
As	24,25	24,00 „.

Das Produkt eines zweiten Ansatzes ergab:

0,3055 g gaben 0,1582 g As_2S_3.

	Berechnet:	Gefunden:
As	25,17	25,06%.

Aus dem Filtrat fallen beim Versetzen mit verdünnter Salzsäure weiße Krystalle von Arsinsäure (0,3 g = 15% der Theorie).

Anthrachinon-α-arsinoxyd bildet ein schmutzig gelbes Pulver, das sich in den gebräuchlichen Solventien nicht oder nur spurenweise löst. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit bräunlich gelber Farbe aufgenommen, beim Verdünnen mit Eiswasser fallen gelbe Flocken aus. In Alkalien ist die Verbindung kaum löslich; fügt man aber zu der Suspension des Arsinoxyds in n-Lauge in der Hitze Wasserstoffsuperoxyd, so entsteht eine farblose Lösung, aus der durch Salzsäure Anthrachinonarsinsäure abgeschieden wird; setzt man an Stelle von Wasserstoffsuperoxyd Natriumhydrosulfit hinzu, so erhält man eine braunrote — das Arsenohydrochinon enthaltende — Lösung, die sich beim Stehen an der Luft entfärbt und nun die Arsinsäure enthält (s. o.).

Während also für die direkte Überführung des Arsinoxyds in die Arsinsäure ein starkes Oxydationsmittel erforderlich ist, erfolgt die indirekte, zu dem gleichen Oxydationsprodukt führende Umwandlung — ohne ein solches — durch Reduktion und nachfolgende Luftoxydation in ätzalkalischer Lösung.

Anthrachinon-β-arsinsäure.

22 g β-Aminoanthrachinon werden in 220 ccm Schwefelsäure von 66° Bé gelöst und durch rasches Zugeben von 60 g Nitrose (47% Nitrosylschwefelsäure enthaltend) bei gewöhnlicher Temperatur diazotiert. Nach $^1/_2$ stündigem Stehen rührt man in 750 g Eis ein, saugt die Diazoverbindung ab und wäscht sie mit wenig Wasser. Dann schlämmt man sie mit kaltem Wasser an und rührt sie in eine Lösung von 25 g Natriumarsenit in 300 ccm 2 n-Soda und 250 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ein; unter sehr starkem Schäumen geht die Umwandlung in die Arsinsäure vor sich; man rührt $^1/_2$ Stunde lang, wärmt dann mit Dampf an, bis keine Diazo-

verbindung mehr nachweisbar ist und saugt heiß ab. Der Rückstand wiegt nach dem Auswaschen und Trocknen 14 g. Er ist vollkommen unlöslich in Alkalien und verdünnten Säuren; beim trocknen Erhitzen liefert er ein Sublimat von gelben Nädelchen, die aus Anthrachinon bestehen. Das Filtrat ist rotbraun gefärbt, auf Zusatz von 65 ccm 10 n-Salzsäure fällt die Anthrachinon-β-arsinsäure als gelblicher, amorpher Niederschlag aus. Man saugt ab, wäscht gut aus und trocknet. Ausbeute 7,5 g = 23% der Theorie.

Zur Reinigung krystallisiert man das Rohprodukt zunächst aus der 40fachen Menge Eisessig unter Zusatz von Tierkohle um: das so erhaltene Produkt ist noch ziemlich stark gelblich gefärbt und löst sich in n-Lauge mit roter Farbe. Zur weiteren Reinigung werden 20 g (aus verschiedenen Ansätzen) in 100 ccm 2 n-Soda und 500 ccm Wasser gelöst, die rote Lösung mit 15 g Tierkohle 20 Minuten lang gekocht und die nun hellrosa gefärbte Lösung nach dem Filtrieren mit Salzsäure gefällt; der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet: 11 g. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus der 40fachen Menge Eisessig erhält man schwach gelblich gefärbte Nadeln, die sich zwar immer noch mit rosa Farbe[1]) in Soda lösen, die aber analysenrein sind.

Die Anthrachinon-β-arsinsäure bildet, aus siedendem Eisessig krystallisiert, Nädelchen, die im Schmelzröhrchen bei 270° sich noch nicht verändern. In kochendem Wasser ist sie etwas, in Alkohol in der Hitze ziemlich leicht löslich; von 2 n-Soda, n-Natronlauge und Ammoniak wird sie bei gewöhnlicher Temperatur leicht aufgenommen. Magnesiamixtur zur ammoniakalischen Lösung gefügt, gibt schon in der Kälte einen amorphen, Chlorcalcium einen krystallinischen Niederschlag. Alkohol fällt aus der alkalischen Lösung filzige Nädel-

---

[1]) Diese Rosafärbung kann nur von einer Verunreinigung herrühren; denn die Anthrachinon-β-arsinsäure als solche kann nicht, ebensowenig wie die α-Arsinsäure und wie die entsprechenden Sulfosäuren, rote Alkalisalze bilden; die Verunreinigung, die der β-Arsinsäure so sehr zähe anhaftet, und die nicht etwa mit β-Oxyanthrachinon identisch ist, kann nur durch oftmaliges abwechselndes Behandeln der alkalischen und der eisessigsauren Lösung mit viel Tierkohle bis auf ganz geringe Spuren entfernt werden.

chen. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe; beim Verdünnen mit Wasser fallen farblose Flocken. Natriumacetatlösung nimmt die Substanz ziemlich leicht auf, doch scheiden sich sehr rasch farblose Nädelchen ab; setzt man zu dieser Suspension überschüssiges Natriumhydrosulfit, so entsteht nach vorübergehender olivgrüner Färbung eine gelbe Lösung, die beim Erwärmen orange wird und sich mit Natronlauge rot färbt, die Färbung verschwindet beim Schütteln mit Luft. Die Lösung der Arsinsäure in Natronlauge färbt sich auf Zusatz von Hydrosulfit tiefrot, auch hier tritt durch Luftsauerstoff bald Entfärbung ein.

0,1548 g gaben 0,2900 g CO_2 und 0,0411 g H_2O.
0,2956 g gaben 0,1422 g As_2S_3.

Berechnet für $C_{14}H_9O_5As$:		Gefunden:
C	50,61	51,09 %
H	2,71	2,97 „
As	22,60	23,10 „ .

Einwirkung von Natriumamalgam auf Anthrachinon-β-arsinsäure.

2 g β-Arsinsäure werden in 60 ccm n-Natronlauge gelöst und mit 100 g 4prozent. Natriumamalgam zunächst bei 50°, dann $2^1/_2$ Stunden lang auf dem Wasserbad digeriert; hierauf wird mit Wasser verdünnt und die rotbraune Mischung in einer flachen Schale der Luft ausgesetzt. Der Niederschlag wird nach 12stündigem Stehen abgesaugt. Das Filtrat liefert beim Ansäuern 0,4 g unveränderte (bzw. aus der intermediär entstandenen Anthrahydrochinon-β-arsinsäure durch die Einwirkung der Luft zurückgebildete) Anthrachinon-β-arsinsäure. Der Rückstand löst sich bis auf Spuren in Wasser; er besteht im wesentlichen aus dem Natriumsalz der Anthrachinon-β-arsinsäure. Durch Ansäuern der filtrierten Lösung erhält man 1,2 g der freien Säure.

Aus den 2 g der angewendeten Säure wurden also zurückgewonnen 1,6 g = 80 %. Der geringe wasser- und alkaliunlösliche Rückstand gibt beim Sublimieren gelbliche Nadeln von Anthrachinon.

Im Gegensatz zur α-Säure ist der Arsinsäurerest in der β-Säure verhältnismäßig sehr fest gebunden

gegenüber der Einwirkung von alkalischen Reduktionsmitteln. Die Giftigkeit der β-Arsinsäure beträgt — vielleicht aus diesem Grunde[1]) — nur etwa $^1/_5$ derjenigen der α-Säure.

4-Amino-anthrachinon-1-arsinsäure („Arsanilsäure" der Anthrachinonreihe).

40 g 1,4-Diaminoanthrachinon werden in 320 ccm Schwefelsäure von 66° Bé gelöst und dann langsam unter Kühlung und fortwährendem Rühren mit 640 g Eis verdünnt. Es entsteht ein roter Niederschlag.[2]) Man kühlt nun bis 0° ab und diazotiert durch tropfenweisen Zusatz einer Lösung von 32 g Natriumnitrit (großer Überschuß) in 90 ccm Wasser bei 0° während $1^1/_2$ Stunden, dann läßt man, unter andauerndem Rühren, die Temperatur auf 16—18° steigen und hält sie noch 2 Stunden lang auf dieser Höhe.

Hierauf wird von der braunroten Diazoverbindung abgesaugt und diese mit 700 ccm Wasser angeschlämmt. Die Suspension wird rasch in eine Lösung von 160 g Natriumarsenit in 2400 ccm Wasser eingerührt und 100 ccm 2 n-Soda zugefügt. Unter Schäumen geht allmählich fast alles in Lösung; nach $^1/_4$stündigem Rühren wird durch Einleiten von Dampf die Umsetzung vervollständigt. Sodann werden weitere 100 ccm 2 n-Soda zugesetzt, die braunrote Flüssigkeit heiß filtriert und 2 Tage lang stehen gelassen. Das Natriumsalz der Aminoanthrachinonarsinsäure krystallisiert allmählich in roten Nadeln aus. Man saugt ab und trocknet auf Ton. Ausbeute an rohem Natriumsalz lufttrocken 23 g, wasserbadtrocken 19 g. Aus der Mutterlauge können durch Ansäuern noch etwa 6 g der freien Säure abgeschieden werden.

Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser, unter Zusatz von etwas Soda, kann das Natriumsalz gereinigt werden; man erhält so ziegelrote, krystallwasserhaltige Nadeln, die im Exsiccator teilweise verwittern.

0,9975 g verloren bei 120° 0,1560 g.

0,2474 g der wasserfreien Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 3,5 ccm $^1/_5$ n-Säure.

---

[1]) Vgl. Einleitung.

[2]) Vgl. Gattermann, Ann. Chem. 393, 158 ff. (1912).

Berechnet für $C_{14}H_9O_5NAsNa + 4H_2O$:		Gefunden:
H_2O	15,04	16,3 %

Berechnet für $C_{14}H_9O_5NAsNa$:		
N	3,79	3,96 „ .

Zur Darstellung der freien Säure löst man obiges Natriumsalz in viel heißem Wasser und fällt mit Salzsäure. Der entstehende rote Niederschlag wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus der 500fachen Menge kochendem Eisessig ist die Verbindung analysenrein.

0,1717 g (bei 120° getr.) gaben 0,3037 g CO_2 und 0,0507 H_2O.
0,2931 g (bei 120° getr.) gaben 0,1322 g As_2S_5.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_5NAs$:		Gefunden:
C	48,41	48,24 %
H	2,9	3,3 „ .
As	21,61	21,79 „ .

Zinnoberrotes, krystallinisches Pulver, das in siedendem Wasser nur spurenweise löslich, in Methyl- oder Äthylalkohol ganz unlöslich ist. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe; auch von 5 n-Salzsäure wird die Substanz beim Kochen ziemlich leicht aufgenommen, beim Erkalten fällt ein Chlorhydrat in rötlich grauen Krystallen aus, die durch viel Wasser (Dissoziation) wieder rot werden. 2 n-Natriumacetat löst in der Hitze mit orange Farbe; 2 n-Soda, n-Lauge, konzentriertes NH_3 lösen leicht mit orangegelber Farbe. Die Diazotierung, die man am besten in konzentrierter Schwefelsäure mit Nitrose vornimmt, gibt eine kaum gefärbte, mit R-Salz rot und mit Resorcin gelborange kuppelnde Diazoverbindung. Magnesiamixtur, zu der ammoniakalischen Lösung der Arsinsäure gesetzt, gibt schon in der Kälte eine rote Fällung. Barytwasser liefert einen feurig roten Niederschlag. Diese Lacke sind sehr gut licht-, wasser- und kalkecht. Im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, verändert sich die Säure bei 270° noch nicht; bei 278° (unscharf) erfolgt Zersetzung.

Die 4-Aminoanthrachinon-1-arsinsäure ist um ein Vielfaches giftiger, als die Arsanilsäure, die 4-Aminobenzol-1-arsinsäure.

4-Oxy-anthrachinon-1-arsinsäure.

24 g 1,4-Aminooxyanthrachinon werden bei gewöhnlicher Temperatur in 400 ccm Schwefelsäure von 66° Bé gelöst und dann mit 40 g einer Nitrose, die etwa 47% Nitrosylschwefelsäure enthält (großer Überschuß), unter Rühren diazotiert.[1]) Nach $^1/_2$ Stunde rührt man in 1,12 Liter Eiswasser ein, wobei die Diazoverbindung zum größten Teil ausfällt; man läßt 1 Stunde lang unter Kühlung stehen und saugt dann ab. Den Rückstand schlämmt man mit Wasser an und setzt 190 ccm 2 n-Acetat zu, bis die Suspension auf Kongopapier nicht mehr sauer reagiert; dabei gehen die goldglänzenden, bräunlichen Krystalle in dunkelrote Nadeln über. Aus dem Filtrat erhält man durch vorsichtiges Abstumpfen (Eiskühlung) der Schwefelsäure mit 660 ccm Natronlauge mit 40° Bé und sofortiges Absaugen eine weitere Menge der Diazoverbindung in Form von roten Nadeln.

Man rührt nun den Diazokörper in eine Lösung von 200 g Natriumarsenit in 1600 ccm Wasser ein und hält die Mischung unter beständigem Rühren zunächst kurze Zeit bei gewöhnlicher Temperatur. Dann wird auf etwa 60° angewärmt, wobei starkes Schäumen eintritt und allmählich fast alles in Lösung geht; es wird noch mehrere Stunden lang gerührt und dann über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage wird mit Dampf aufgekocht, von wenig Ungelöstem abfiltriert und das Filtrat mit festem Kochsalz auf 24° Bé gebracht; dabei fällt das Natriumsalz der Oxyanthrachinonarsinsäure in krystallinischer Form aus. Man saugt ab, rührt den Rückstand mit etwa 200 ccm Wasser an, um anhaftendes Arsenit zu entfernen und saugt von neuem ab. Nach dem Trocknen wiegt das so erhaltene rohe Natriumsalz 34,5 g. Aus dem Waschwasser wird durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure etwa 1 g freie Arsinsäure als gelbes Pulver abgeschieden.

---

[1]) Steht kein Aminooxyanthrachinon zur Verfügung, so kann man das 1-Diazo-4-oxyanthrachinon auch nach D.R.P. 161954 durch Erhitzen von Anthrachinon mit Natriumnitrit, Borsäure und Merkurosulfat in konzentrierter Schwefelsäure herstellen.

Das rohe Natriumsalz wird in heißem Wasser gelöst; auf Zusatz von Salzsäure fällt 4-Oxyanthrachinon-1-arsinsäure als gelbes Krystallpulver oder in feinen Nädelchen aus. Diese werden abgesaugt, gewaschen und getrocknet; Ausbeute 24 g, entsprechend 70% der Theorie.[1]) Für die Analyse kann das Rohprodukt folgendermaßen gereinigt werden:

23 g freie Arsinsäure werden in 270 ccm Wasser und 86 ccm n-Natronlauge in der Wärme gelöst; aus der klaren, roten Lösung scheiden sich beim Erkalten braungelbe, dünne Nadeln des Mononatriumsalzes ab. Diese lösen sich in warmem Wasser mit Orangefarbe und aus ihrer Lösung wird mit verdünnter Salzsäure die freie Arsinsäure in gelben Nadeln gefällt. Man saugt ab, wäscht, trocknet und krystallisiert aus der 25 fachen Menge kochenden Eisessigs um.

Rein gelbe, filzige Nadeln. Etwas löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol bei Siedehitze, leicht in kochendem Eisessig. 2 n-Soda und n-Lauge lösen leicht bei gewöhnlicher Temperatur mit blutroter Farbe; aus der heiß bereiteten konzentrierten, natronalkalischen roten Lösung krystallisiert beim Erkalten das gelbe Mononatriumsalz in glänzenden Nädelchen aus, die beim Trocknen auf dem Wasserbade eine bräunlichgelbe Farbe annehmen. Natriumacetat löst in der Hitze mit orangegelber Farbe, beim Erkalten fallen gelbe Nadeln aus. Von konzentrierter Schwefelsäure wird die Substanz mit intensiv gelber Farbe aufgenommen.

Löst man die freie Säure in 2 Mol. Lauge und fällt mit Alkohol, so erhält man rote Flocken. Aus einer Lösung der Säure in 3 Mol. Lauge dagegen scheidet Alkohol eine braunviolettes Salz ab, das mit Wasser dissoziiert. Magnesiamixtur gibt schon in der Kälte einen braunroten Niederschlag.

4-Oxyanthrachinonarsinsäure, aus Eisessig umkrystallisiert, zersetzt sich über 200°; doch besitzt sie keinen scharfen Zersetzungspunkt. Zur Analyse wurde die Substanz bei 120° getrocknet.

0,1669 g gaben 0,2969 g CO_2 und 0,0450 g H_2O.
0,3052 g gaben 0,1358 g As_2S_3.

[1]) Aus dem ersten Filtrate, der Mutterlauge des Natriumsalzes, können durch Ansäuern weitere Mengen der freien Arsinsäure gewonnen werden, die aber mit arseniger Säure verunreinigt sind.

Berechnet für $C_{14}H_9O_6As$:		Gefunden:
C	48,27	48,50 %
H	2,58	2,71 „
As	21,55	21,51 „ .

3-Nitro-4-oxy-anthrachinon-1-arsinsäure.[1])

14 g Oxyanthrachinonarsinsäure werden bei gewöhnlicher Temperatur in 80 ccm Schwefelsäuremonohydrat gelöst; dann wird auf 0° abgekühlt und bei 0—5° innerhalb 10 Minuten 7 ccm Mischsäure (von der 100 ccm = 77,3 g HNO_3) unter Rühren tropfenweise zugefügt. Man läßt innerhalb 20 Minuten die Temperatur auf 10°, nach weiteren 15 Minuten auf 20° steigen und rührt eine Stunde lang bei dieser Temperatur. Beim Verdünnen mit 400 g Eis entsteht ein eigelber Niederschlag, der, abgesaugt, gut ausgewaschen und getrocknet, 14 g wiegt (89 % der Theorie). Das Rohprodukt ist bereits annähernd rein; denn 5 g davon liefern beim Umkrystallisieren aus 1 Liter kochendem Eisessig 4,5 g oder 90 % analysenreine Substanz.

0,1652 g gaben 0,2574 g CO_2 und 0,0343 g H_2O.
0,1790 g gaben 2,5 ccm n/5-Säure (Kjeldahl).

Berechnet für $C_{14}H_8O_8NAs$:		Gefunden:
C	42,74	42,49 %
H	2,03	2,30 „
N	3,56	3,91 „ .

Wendet man statt 7 ccm (2 Mol.) Mischsäure 9—10 ccm (3 Mol.) an, so erhält man in gleich guter Ausbeute (90 % der Theorie) ebenfalls Mononitrooxyanthrachinonarsinsäure; ein so dargestelltes Produkt ergab:

0,1634 g gaben 4,65 ccm N bei 19° und 747 mm.

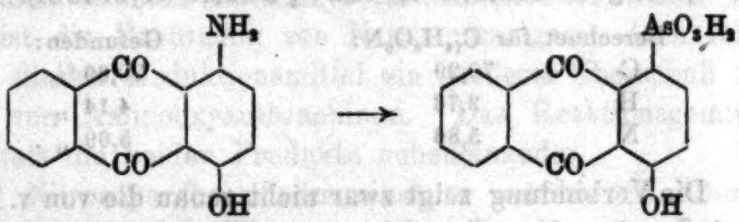
	Berechnet:	Gefunden:
N	3,56	3,23 %.

Eigelbe Nädelchen, die sich schon in Berührung mit Spuren von Alkalien oberflächlich etwas rot färben (z. B. beim Aufbewahren in Gefäßen aus schlechtem Glas). Im Schmelzpunkts-

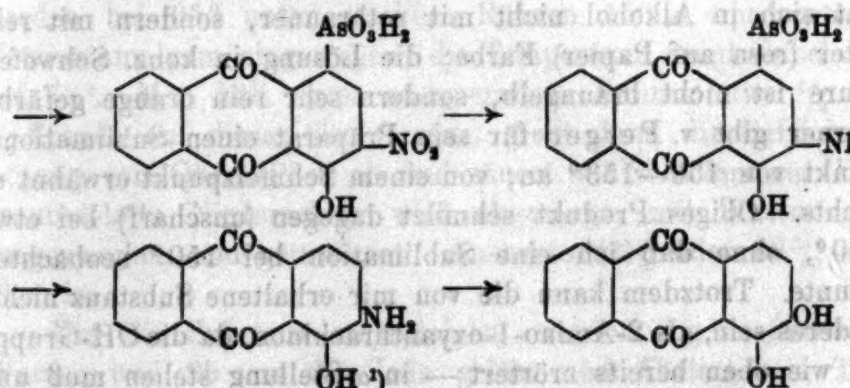
[1]) Die Nitrierung von Oxyanthrachinonarsinsäure erfolgt nur dann vollständig, wenn man einen Überschuß von Mischsäure anwendet; es entsteht — selbst bei einem Verhältnis von 3 Mol. Mischsäure zu 1 Mol. Arsinsäure — nur das Mononitroprodukt.

röhrchen zersetzen sie sich unscharf bei etwa 230°. Sie sind in Wasser fast unlöslich, in 2 n-Natriumacetat in der Hitze mit safraninroter Farbe löslich, beim Erkalten scheidet sich ein feurig rot gefärbtes Natriumsalz als Krystallbrei ab; 2 n-Soda löst leicht mit roter Farbe, ebenso n-Natronlauge. Aus der ätzalkalischen Lösung fällt Alkohol einen violetten Niederschlag, der sich in Wasser mit roter Farbe auflöst. Eisessig löst in der Kälte kaum; in der Siedehitze sind auf 1 Teil Substanz etwa 200 Teile Eisessig zur Lösung erforderlich. In Alkohol ist die Verbindung in der Hitze nur spurenweise löslich, in Holzgeist selbst beim Kochen unlöslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. Fügt man Natriumamalgam zu der roten alkalischen Lösung, so wird sie allmählich violett; beim nachherigen Ansäuern fallen bräunlichviolette Flocken aus.

Die Konstitution der Mononitrooxyanthrachinonarsinsäure bzw. die Stellung der Nitrogruppe wurde durch Reduktion der letzteren, Abspaltung des AsO_3H_2-Restes und Überführung des entstehenden Aminooxyanthrachinons in Alizarin festgestellt:



1,4-Aminoxyanthrachinon



Alizarin

¹) Es ist also, allerdings auf einem großen Umweg, para-Aminooxyanthrachinon in ortho-Aminooxyanthrachinon umgewandelt worden.

8 g Nitrooxyanthrachinonarsinsäure werden in 400 ccm heißem Wasser und 10 ccm 10 n-Lauge gelöst, die rote Lösung auf 0° abgekühlt und mit 1200 ccm Wasser und 60 ccm 10 n-Lauge vermischt. Man läßt nun unter beständigem Rühren bei 0° tropfenweise im Laufe von $1^1/_2$ Stunden 400 ccm einer sauren Eisenchlorürlösung (von 4 Vol.-% Fe) zufließen. Hierauf wird mit Dampf angewärmt, heiß abgesaugt und der Eisenschlamm noch zweimal mit je 2 Liter Wasser + 5 ccm 10 n-Natronlauge ausgezogen. Die vereinigten, violett gefärbten Filtrate werden mit Salzsäure angesäuert, wodurch ein brauner Niederschlag abgeschieden wird. Man saugt ab, wäscht gut aus und trocknet: 3,6 g. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit kochendem Alkohol extrahiert; man erhält eine rote Lösung, aus der sich braunrote, seidenglänzende Nadeln abscheiden. Ihre Bruttoformel entspricht der eines Aminooxyanthrachinons (der AsO_3H_2-Rest ist also — im Gegensatz zu dem Verhalten der früher beschriebenen Nitrobenzolarsinsäuren — bei der alkoholischen Reduktion eliminiert worden).

0,1341 g gaben 0,3476 g CO_2 und 0,0502 g H_2O.
0,1879 g verbrauchten 2,8 ccm $^1/_5$ n-Säure (Kjeldahl).

Berechnet für $C_{14}H_9O_3N$:		Gefunden:
C	70,29	70,69 %
H	3,76	4,14 „
N	5,86	5,69 „ .

Die Verbindung zeigt zwar nicht genau die von v. Perger[1]) für 1-Oxy-2-aminoanthrachinon angegebenen Eigenschaften. Sie löst sich in Alkohol nicht mit rotbrauner, sondern mit rein roter (rosa auf Papier) Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist nicht braungelb, sondern sehr rein orange gefärbt. Ferner gibt v. Perger für sein Präparat einen Sublimationspunkt von 150—153° an; von einem Schmelzpunkt erwähnt er nichts. Obiges Produkt schmilzt dagegen (unscharf) bei etwa 250°, ohne daß ich eine Sublimation bei 150° beobachten konnte. Trotzdem kann die von mir erhaltene Substanz nichts anderes sein, als 2-Amino-1-oxyanthrachinon, da die OH-Gruppe — wie oben bereits erörtert — in α-Stellung stehen muß und andererseits das Produkt beim Erhitzen mit Salzsäure unter

[1]) Dies. Journ. [2] 18, 139 (1878).

Druck Alizarin liefert; die Aminogruppe steht demnach in β- und zwar in ortho-Stellung zum Hydroxyl.[1])

0,5 g des aus der Arsinsäure erhaltenen Aminooxyanthrachinons wurden mit 50 g reiner Salzsäure von 1,185 spez. Gew. fein verrührt und im Rohr 7 Stunden lang auf 250° erhitzt. Nach dem Erkalten enthielt das Rohr lange, feine, dunkelrote, durchscheinende Nadeln, die mit einer geringen Menge einer dunkel gefärbten Verunreinigung durchsetzt waren; sie wurden von der Flüssigkeit (die mit Lauge Ammoniak entwickelte) getrennt und getrocknet: 0,39 g. Beim Sublimieren lieferten sie feurig orangerote Nadeln, die sich als reines Alizarin erwiesen.

4-Oxy-3-amino-anthrachinon-1-arsinsäure.

Wenn man Nitrooxyanthrachinon-1-arsinsäure in alkalischer Lösung mit einem Überschuß von Eisenchlorür reduziert, so erhält man, wie oben gezeigt wurde, im wesentlichen das arsenfreie Aminooxyanthrachinon; verwendet man aber nur etwa die Hälfte der oben angegebenen Menge Ferrosalz, so entsteht hauptsächlich Aminooxyanthrachinonarsinsäure. Bequemer ist die Benutzung von Natriumamalgam; doch führt auch bei diesem Reduktionsmittel ein größerer Überschuß zur Bildung von Aminooxyanthrachinon. Das Reaktionsgemisch enthält stets die beiden Produkte nebeneinander.

12 g Nitrooxyanthrachinonarsinsäure werden in 90 ccm n-Lauge und 250 ccm Wasser gelöst. In die rote Lösung werden bei 65° unter starkem Rühren 150 g 4prozentiges Natriumamalgam eingetragen; die Temperatur steigt dabei bis auf 78°. Man hält unter andauerndem Rühren etwa ½ bis ¾ Stunde auf dieser Temperatur, gießt dann die tiefviolette Lösung vom Quecksilber ab und säuert mit Salzsäure an. Der braunviolette Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Ausbeute 9,9 g oder 90% der Theorie.

Um die Substanz zu reinigen, wurden 5 g in 200 ccm Wasser und 25 ccm 2 n-Soda gelöst und filtriert; ein Teil

[1]) Die Literaturangaben über 2-Amino-1-oxyanthrachinon sind dementsprechend abzuändern.

bleibt ungelöst [Aminooxyanthrachinon[1])], das Filtrat wird mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag abgesaugt, gewaschen und dann zweimal aus Natriumacetatlösung umkrystallisiert; das erste Mal aus 225 ccm 2 n-Acetat und 150 ccm Wasser, das zweite Mal aus 200 ccm 2 n-Acetat und 50 ccm Wasser. Das auskrystallisierte Mononatriumsalz der Aminooxyarsinsäure wird nun in heißem Wasser gelöst und die durch ein gehärtetes Filter filtrierte Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert; die so in feinen, violetten Kryställchen abgeschiedene Arsinsäure wird sukzessive mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet.

0,1598 g gaben 0,2741 g CO_2 und 0,0433 g H_2O.
0,2281 g verbrauchten 3,25 ccm $^1/_5$ n-Säure (Kjeldahl).
0,2982 g gaben 0,1267 g As_2S_5.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_6NAs$:		Gefunden:
C	46,28	46,78 %
H	2,75	3,03 „
N	3,86	3,99 „
As	20,66	20,53 „ .[2])

4-Oxy-3-aminoanthrachinon-1-arsinsäure bildet violette, seidenglänzende Kryställchen. Schmp. unscharf etwa 265° (unkorr.). Die Substanz ist in Wasser und Alkohol selbst in der Siedehitze kaum löslich; sie wird auch von Eisessig nur sehr schwer aufgenommen. Ammoniak und 2 n-Soda lösen leicht mit violetter, n-Natronlauge mit rotvioletter Farbe; 2 n-Acetat löst beim Kochen mit roter Farbe, beim Erkalten krystallisiert ein rotes Salz aus. Fügt man Alkohol zu der natronalkalischen Lösung, so scheidet sich ein blauviolettes Natriumsalz ab, das sich in Wasser mit fuchsinroter Farbe löst. Von konzentrierter Schwefelsäure wird die freie Säure mit bräunlichgelber Farbe gelöst und fällt beim Verdünnen mit Wasser als violettes, krystallinisches Pulver wieder aus. In n-Salzsäure ist die Arsinsäure, selbst beim Kochen, fast unlöslich; in 5 n-Salzsäure löst sie sich in der Hitze mit roter Farbe und fällt beim Erkalten als Chlorhydrat aus; beim Verdünnen mit

[1]) Auch wenn man in sodaalkalischer Lösung reduziert, bildet sich dieses Nebenprodukt.

[2]) Die Untersuchung der der oben beschriebenen Arsinsäure entsprechenden Arsenoverbindung (des „Salvarsans der Anthrachinonreihe") ist noch nicht beendet.

Wasser dissoziiert letzteres unter Rückbildung der violetten Arsinsäure. Magnesiamixtur gibt mit der ammoniakalischen Lösung sofort einen rotvioletten Niederschlag.

Löst man die Arsensäure in n-Lauge, fügt Natriumnitrit hinzu und gießt dann in überschüssige Salzsäure, so entsteht eine orange gefärbte Lösung, aus der sich bald feurig orangerote, glänzende Nädelchen der Diazoverbindung abscheiden. Diese kuppelt mit sodaalkalischem R-Salz langsam violett, mit stark sodaalkalischem Resorcin momentan blau.

Setzt man zu der alkalischen violetten Lösung der Arsinsäure in der Kälte Natriumhydrosulfit, so entsteht eine orange gefärbte Küpe, die, auf Filtrierpapier gebracht, sofort wieder violett wird.

4,8-Dioxyanthrachinon-1,5-diarsinsäure (Anthrarufindiarsinsäure).

27 g 1,5-Diaminoanthrarufin werden bei gewöhnlicher Temperatur in 510 g Schwefelsäure (66° Bé) gelöst und nach dem Abkühlen auf + 5° 15 g festes Natriumnitrit unter beständigem Rühren in kleinen Portionen eingetragen; die Temperatur soll dabei nicht über 10° steigen. Nun wird noch etwa $1^1/_2$ Stunde lang bei 10—15° gerührt und hierauf die olive bis braungrüne Lösung auf 1600 g Eis ausgegossen. Die Tetrazoverbindung fällt in hell schokoladebraunen, feinen Kryställchen aus; man läßt 1 Stunde lang stehen, saugt dann scharf ab und rührt in eine Lösung von 150 g Natriumarsenit in 400 ccm Wasser und 100 ccm 2 n-Soda ein. Die Suspension wird durch Einleiten von Dampf auf 60—70° angewärmt, bei welcher Temperatur unter stürmischer Stickstoffentwicklung die Bildung der Arsinsäure erfolgt. Nach wenigen Minuten ist die Reaktion beendet. Die entstandene rote Lösung wird nach kurzem Aufkochen heiß filtriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, wodurch die neue Verbindung als gelbbrauner Niederschlag abgeschieden wird. Man saugt ab und wäscht gut aus. Das feuchte Rohprodukt wird mit 2 Liter Wasser aufgekocht und mit $1^1/_2$ Liter heißer 2 n-Natriumacetatlösung vermischt. Es tritt vorübergehend Lösung ein, bald aber fallen braune, kupferglänzende Nadeln aus. Diese werden nach

12stündigem Stehen abgesaugt, in 2 Liter kochenden Wassers gelöst, mit etwas Tierkohle versetzt und dann die Lösung durch ein gehärtetes Filter abgesaugt.[1]) Das klare Filtrat wird mit Salzsäure gefällt, der gelbe, mikrokrystallinische Niederschlag abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure, Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute an analysenreinem Produkt: 31 g.

0,1615 g gaben 0,2054 g CO_2 und 0,0332 g H_2O.
0,2833 g gaben 0,1815 g As_2S_5.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_{10}As_2$:		Gefunden:
C	34,43	34,69 %
H	2,06	2,30 „
As	30,74	30,97 „ .

Bisweilen ist die Verbindung nicht reingelb, sondern ocker- bis braungelb gefärbt, ohne indes quantitativ oder qualitativ in ihrer Zusammensetzung sich von den gelben Präparaten zu unterscheiden. Ein derartiges bräunliches Produkt ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1663 g (bei 120° getr.) gaben 0,2102 g CO_2 und 0,0338 g H_2O.
0,2981 g (bei 120° getr.) gaben 0,1917 g As_2S_5.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_{10}As_2$:		Gefunden:
C	34,43	34,47 %
H	2,06	2,27 „
As	30,74	31,10 „ .

Die Anthrarufindiarsinsäure, 4,8-Dioxyanthrachinon-1,5-diarsinsäure, bildet ein ei- bis braungelbes mikrokrystallinisches Pulver. Sie ist in heißem Wasser spurenweise löslich, in Holzgeist, Alkohol, 50prozent. Essigsäure und Eisessig, sowie in n-Salzsäure unlöslich. 10 n-Salzsäure löst mit gelber, konzentrierter Schwefelsäure mit braungelber Farbe.

Die Lösung in n-Natronlauge ist orange gefärbt, ein Tropfen davon, auf Filtrierpapier gebracht, gibt einen roten „Auslauf". 2 n-Soda löst mit röterer Nüance als n-Natronlauge. Versetzt man die gelbgefärbte, wäßrige Suspension der freien Arsinsäure mit heißer 2 n-Acetatlösung, so entsteht eine

[1]) Das Rohprodukt enthält stets ganz geringe Mengen einer feinkrystallinischen, dunkel gefärbten Verunreinigung, die von gewöhnlichen Filtern nicht zurückgehalten wird.

rote Flüssigkeit, die, auf Filtrierpapier gegossen, dieses augenblicklich blauviolett färbt; betupft man diese blauviolette Färbung mit n-Salzsäure, so wird sie gelb, um auf Zusatz von n-Lauge nach Orange umzuschlagen. Salzwasser, in der Hitze zu der rein roten Lösung der Arsinsäure in Natriumacetat zugefügt, gibt einen tiefvioletten Niederschlag, der auf Zusatz von n-Lauge mit oranger Farbe in Lösung geht, mit Säure dagegen in gelbe Nädelchen verwandelt wird. Nach diesen Reaktionen ist das Dinatriumsalz — in dem nur die beiden Arsinsäurereste abgesättigt sind, violett, während das mit Natronlauge entstehende (Tetra-?)Natriumsalz orange gefärbt ist.

Auf Zusatz von überschüssigem Natriumhydrosulfit zu der sehr verdünnten Lösung der Arsinsäure in Natriumacetat entsteht eine braunschwarze Fällung, die nur zum Teil in verdünnter Natronlauge löslich ist.

Einen scharfen Schmelz- oder Zersetzungspunkt besitzt die 4,8-Dioxyanthrachinon-1,5-diarsinsäure nicht; auf höhere Temperatur erhitzt, beginnt sie bei etwa 270° sich violett zu färben.

Nitrierung von 4,8-Dioxyanthrachinon-1,5-diarsinsäure.

Mischsäure, selbst in großem Überschuß (4 Mol. HNO_3 auf 1 Mol. Arsinsäure), wirkt auf die Arsinsäure bei 30° überhaupt nicht ein.

5 g Dioxyanthrachinondiarsinsäure wurden in 30 ccm Schwefelsäuremonohydrat gelöst und bei 20° allmählich unter Rühren mit 3,6 ccm einer Mischsäure, von der 100 ccm 77,3 g HNO_3 enthielten, vermischt. Dann wurde bis 30° angewärmt und während einer Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Beim Eingießen in 500 g Eis fiel ein bräunlich gelber Niederschlag aus, der nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther getrocknet wurde: 4,9 g. Das Rohprodukt erwies sich als stickstofffrei und nach seinen Reaktionen, sowie der Analyse als unveränderte Dioxyanthrachinondiarsinsäure.

0,1645 g gaben bei 0,2058 g CO_2 und 0,0329 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_{10}As_2$:		Gefunden:
C	34,43	34,12 %
H	2,06	2,24 „ .

Die Nitrierung gelang dann durch Einwirkung überschüssiger Mischsäure bei 80°; dabei entsteht direkt eine Dinitroverbindung, die

4,8-Dioxy-3,7-dinitro-anthrachinon-1,5-diarsinsäure.

5 g = ca. $^1/_{100}$ M. der rohen Dioxyanthrachinondiarsinsäure werden in 30 ccm Monohydrat gelöst und bei 16—20° langsam mit 3,6 ccm Mischsäure, von der 81,5 ccm 1 Mol HNO_3 enthalten, vermischt. Dann wird langsam unter beständigem Rühren auf 25—30° erwärmt, 4 Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten und hierauf bis 80° erhitzt. Nach weiterem 1stündigem Rühren verdünnt man mit 500 g Eis, saugt den schmutzig grünlichgelben Niederschlag ab, wäscht zunächst mit n-Salzsäure, dann einige Male mit Wasser gut aus (das Waschwasser färbt sich rot) und trocknet. Erhalten: 5 g d. h. 85% der Theorie. Für die Analyse wird das Produkt folgendermaßen gereinigt:

2 g werden in 60 ccm heißem Wasser fein suspendiert und dann mit 40 ccm heißer 2 n-Acetatlösung vermischt. Es bildet sich sofort ein dicker, rotvioletter Niederschlag; man erhitzt einige Zeit unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbad und saugt dann ab. Der Rückstand wird in 300 ccm Wasser heiß gelöst und die kirschrote Lösung filtriert; nach längerem Stehen wird nochmals durch ein Filter gegossen und das Filtrat mit n-Salzsäure angesäuert. Der gelbe mikrokrystallinische Niederschlag wird abgesaugt, mit n-Salzsäure, in der er unlöslich ist, dann mit wenig Wasser und schließlich mit Alkohol und Äther gewaschen.

0,1636 g (bei 120° getr.) gaben 0,1739 g CO_2 und 0,0260 g H_2O.
0,2295 g (bei 120° getr.) verbr. 3,95 ccm $^1/_5$ n-Säure (Kjeldahl).
0,2966 g gaben 0,1613 g As_2S_5.

Berechnet für $C_{14}H_8O_{14}N_2As_2$:		Gefunden:
C	29,06	28,99 %
H	1,38	1,76 „
N	4,84	4,82 „
As	25,97	26,27 „ .

Geht man von reiner Anthrarufindiarsinsäure aus, so erhält man direkt ohne besondere Reinigung analysenreines Dinitroprodukt in vorzüglicher Ausbeute.

10 g reine Säure werden in 60 ccm Monohydrat gelöst. In die Lösung läßt man bei 16—20° innerhalb 20 Minuten unter Rühren 7,2 ccm Mischsäure, von der 100 ccm 77,8 g HNO_3 enthalten (sehr großer Überschuß), zutropfen. Beim Eingießen in Eiswasser (1000 g Eis und 500 ccm Wasser) fällt das Nitroprodukt aus, das nach dem Absaugen, Waschen mit n-Salzsäure, Wasser, Alkohol und Äther analysenrein ist. Ausbeute: 10,8 g, entsprechend 91,5% der Theorie.

0,1600 g gaben 0,1714 g CO_2 und 0,0228 g H_2O.
0,2935 g gaben 0,1587 g As_2S_3.

Berechnet für $C_{14}H_8O_{14}N_2As_2$:		Gefunden:
C	29,06	29,22 %
H	1,38	1,58 „
As	25,97	26,16 „ .

Die Dinitroanthrarufindiarsinsäure bildet ein schmutzig grünlich-gelbes, mikrokrystallinisches Pulver. Sie löst sich schwer in Wasser mit roter Farbe, die beim Kochen etwas blaustichiger wird; auf Zusatz von n-Salzsäure geht die rote Farbe nur langsam in Gelb über unter Abscheidung der gelben Arsinsäure in krystallinischer Form. In n-Salzsäure ist sie vollkommen unlöslich; konzentrierte Schwefelsäure löst mit intensiv zitronengelber Farbe; Methyl- und Äthylalkohol lösen schwer beim Kochen mit blauroter Farbe. n-Natronlauge sowie 2 n-Soda lösen mit leuchtend gelbroter Farbe, auf Zusatz von n-Salzsäure schlägt die Farbe zunächst nach Violettrot um; nur allmählich entfärbt sich die Lösung, um dann die gelbe freie Arsinsäure abzuscheiden. Setzt man zu der gelbroten alkalischen Lösung an Stelle von Salzsäure 50proz. Essigsäure, so wird sie blaurot, ohne daß eine Abscheidung stattfindet. In Eisessig ist die Arsinsäure selbst in der Siedehitze fast unlöslich.

2 n-Natriumacetat löst beim Kochen mit blauroter Farbe, beim Erkalten fallen violette Flocken; n-Natronlauge, zu der Acetatlösung gesetzt, bewirkt ein Farbenumschlag nach Gelbrot. Versetzt man die heiße wäßrige, bläulich rote Lösung der freien Arsinsäure mit festem Kochsalz, so fallen filzige, violette Nädelchen aus; offenbar verdrängt die Arsinsäure in der Wärme die Salzsäure aus dem Kochsalz unter Bildung eines

violetten Natriumsalzes. Ein violettes Dinatriumsalz konnte auf folgende Weise isoliert werden:

2 g der freien Säure wurden in 20 ccm n-Lauge und 30 ccm Wasser gelöst; die scharlachrote Lösung wurde mit 30 ccm Eisessig versetzt, wodurch ein kupferglänzender, violetter Niederschlag entstand. Nach dem Absaugen wurde er mit Eisessig, dann mit Alkohol und zuletzt mit Äther gewaschen (1,7 g). Das bei 120° getrocknete Produkt, das beim Erhitzen in trocknem Reagenzglas unter Verpuffung einen außerordentlich starken Arsenspiegel lieferte, ergab bei der Analyse die Zusammensetzung eines Dinatriumsalzes der Dinitroanthrarufindiarsinsäure.

0,1738 g verbrauchten 2,8 ccm $^1/_5$ n-Säure (Kjeldahl).
0,2774 g gaben 0,1360 g As_2S_5.
0,1876 g gaben 0,0417 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{14}H_6O_{14}N_2As_2Na_2$:		Gefunden:
N	4,52	4,51 %
As	24,11	23,72 „
Na	7,39	7,20 „ .

Das Dinatriumsalz bildet ein violettes Pulver, das sich in Wasser mit safraninroter Farbe löst, die beim Kochen etwas blaustichiger wird; auf Zusatz von n-Salzsäure tritt nur allmählich Entfärbung und Abscheidung der gelben Diarsinsäure ein. In Alkohol und Holzgeist ist das Dinatriumsalz unlöslich. In 50prozent. Essigsäure löst es sich in der Kälte mit violetter Farbe unverändert auf, bei längerem Kochen trübt sich die Lösung unter allmählicher Abscheidung der freien Säure. Das violette Dinatriumsalz löst sich in n-Lauge mit gelbroter Farbe; auf Zusatz von Alkohol fällt ein prächtig blaustichig rotes (Tetranatrium?-) Salz aus. Die wäßrige Lösung des Dinatriumsalzes gibt mit Barytwasser und Baryumchlorid einen lebhaft violetten, alkalibeständigen Lack.

Fügt man zu der ätzalkalischen gelbroten Lösung der Dinitroanthrarufindiarsinsäure Natriumamalgam, so färbt sie sich unter Bildung der Diaminoverbindung (s. u.) tiefviolett. Hydrosulfit zu der heißen Lösung der Säure in Natriumacetat gesetzt, fällt einen braunvioletten Niederschlag, der sich in Lauge mit blauer Farbe löst. Die ätzalkalische Lösung gibt

mit Hydrosulfit eine rote Küpe, die sich an der Luft leuchtend blau färbt.

4,8-Dioxy-3,7-diamino-anthrachinon-1,5-diarsinsäure.

4 g der obigen Dinitroverbindung werden in 40 ccm n-Lauge und 80 ccm Wasser bei 80° gelöst, die Lösung auf 55° abgekühlt und unter starkem Rühren mit 100 g 4prozent. Natriumamalgam versetzt. Die Temperatur steigt bis 78°. Man rührt, bis sich die stark schäumende Mischung auf 55° abgekühlt hat (1/4 Stunde lang) und gießt dann die kirschrote Flüssigkeit vom Quecksilber ab. Durch Zusatz von 220 ccm n-Salzsäure wird lackmussauer gestellt, wobei die neue Säure in rotvioletten Flocken sich abscheidet. Ohne zu filtrieren, macht man nun sodaalkalisch, indem man 200 ccm 2 n-Sodalösung zugibt; der Niederschlag geht bis auf geringe Mengen in Lösung, jedoch scheidet sich das Natriumsalz sehr rasch ab. Man wärmt daher mit Dampf an und filtriert rasch durch ein gewöhnliches Filter. Dann wird einige Stunden lang bei Zimmertemperatur gerührt. Das Natriumsalz der Diaminoanthrarufindiarsinsäure fällt in kupferglänzenden Kryställchen aus. Man saugt ab, löst in etwa 700 ccm kochendem Wasser, filtriert die violette Lösung durch ein gehärtetes Filter und fällt durch Zusatz von 200 ccm n-Salzsäure die freie Arsinsäure als amorphen, rotvioletten Niederschlag, der nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen 2,7 g wiegt; die Substanz ist analysenrein.[1])

0,1627 g gaben 0,1950 g CO_2 und 0,0386 g H_2O.
0,2231 g verbrauchten 4,3 ccm 1/5 n-Säure (Kjeldahl).

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_{10}N_2As_2$:		Gefunden:
C	32,43	32,69 %
H	2,32	2,65 „
N	5,40	5,40 „

[1]) Arbeitet man mit weniger Natriumamalgam, so enthält das Endprodukt etwas unveränderte Nitroverbindung, die nur schwer zu entfernen ist. Aber auch ein größerer Überschuß an Reduktionsmittel muß vermieden werden, damit nicht, wie bei der 4-Oxy-3-nitroanthrachinon-1-arsinsäure, der Arsinsäurerest zum Teil abgespalten wird.

4,8-Dioxy-3,7-diaminoanthrachinon-1,5-diarsinsäure bildet ein dunkelbraun- bis schwarzviolettes Pulver mit metallischem Reflex. Sie ist in kochendem Wasser und Eisessig fast, in Methyl- und Äthylalkohol völlig unlöslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit intensiv gelber Farbe, die beim sukzessiven Verdünnen mit Wasser zuerst grün, dann blau wird; bei starkem Wasserzusatz fallen rotviolette Flocken aus. Fügt man zu dieser Suspension etwas Natriumnitrit, so entsteht allmählich eine weinrote, klare Lösung; die darin enthaltene Diazoverbindung kuppelt mit sodaalkalischer Resorcinlösung grün. In Ammoniak löst sich die Arsinsäure mit fuchsinroter Farbe; Magnesiamixtur fällt aus dieser Lösung einen blauvioletten, Calciumchlorid einen blauen Niederschlag. In 2 n-Sodalösung ist die Säure besonders in der Wärme leicht löslich, mit rotvioletter Farbe. Von n-Natronlauge wird sie mit leuchtend roter Farbe aufgenommen; ein Tropfen dieser Lösung, auf Filtrierpapier gebracht, färbt sich am Rand rein blau; Kochsalz fällt aus der reinroten Lösung einen blauen Niederschlag, Alkohol rotviolette Flocken, die, auf Filtrierpapier gebracht, sich nach dem Verdunsten des Alkohols blau färben.

Natriumhydrosulfit, zur ätzalkalischen Lösung gebracht, gibt in der Wärme eine orangegelbe Küpe, die sich an der Luft rotviolett färbt.

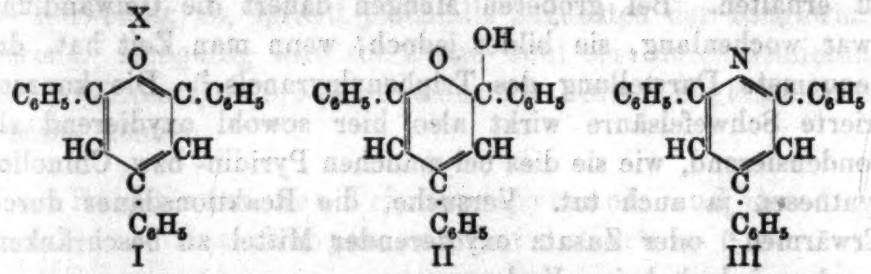
Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Über Pyryliumverbindungen. II;

von

Walther Dilthey.

Vor kurzem[1]) konnte ich zeigen, daß durch Einwirkung von Eisenchlorid auf ein Gemenge von Benzaldehyd und Acetophenon in Essigsäureanhydrid-Eisessiglösung das Eisenchloriddoppelsalz des Triphenyl-2,4,6-pyrylchlorids entsteht, aus welchem das zugrunde liegende Carbinol leicht mittels schwacher Alkalien erhalten wird. Den Salzen gab ich die Formel I, der zugrunde liegenden farblosen Pseudobase, dem Triphenyl-



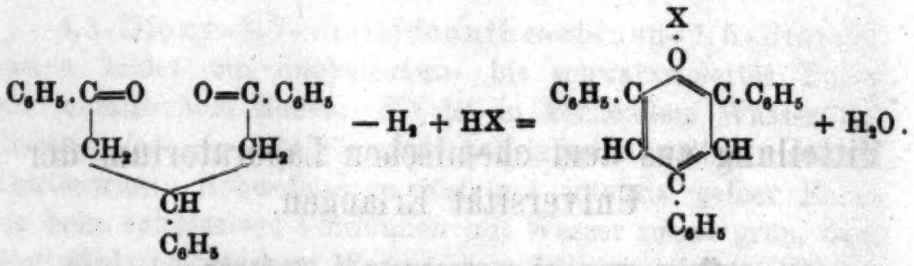
2,4,6-pyranol die Formel II, denn mit Ammoniak ließen sich beide Verbindungen, Salz sowohl wie Carbinol, leicht in das isologe Triphenyl-2,4,6-pyridin (Formel III) überführen.

Was die Bildungsweise dieser Körper betrifft, so wurde die Annahme gemacht, daß unter dem wasserentziehenden Einfluß des Essigsäureanhydrids sich zunächst Benzaldiacetophenon bildet:

$$C_6H_5CHO + 2CH_3COC_6H_5 = C_6H_5CH(CH_2COC_6H_5)_2 + H_2O,$$

welches alsdann unter der oxydierenden Wirkung des Eisenchlorids zwei Wasserstoffatome verliert und durch Essigsäureanhydrid gleichzeitig zum Pyrylring kondensiert bzw. umgelagert wird:

[1]) Dies. Journ. [2] 94, 53 (1916).



Einen gewissen Anhaltspunkt für diese Auffassung bot die Beobachtung von v. Kostanecki und Rossbach[1]), daß nach längerem Stehen einer Lösung von Benzaldiacetophenon in konzentrierter Schwefelsäure eine vorher nicht vorhandene lebhaft grünliche Fluorescenz auftritt, die ihre Ursache in der Entstehung von Triphenylpyrylsulfat haben konnte. Daß diese Ansicht richtig war, lehrte der Versuch. Die oben genannten Forscher hätten die nach einigen Tagen erhaltene, blaugrün fluorescierende, schwefelsaure Lösung nur in natriumacetathaltiges Wasser zu gießen brauchen, um das Triphenylpyranol nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in reiner Form zu erhalten. Bei größeren Mengen dauert die Umwandlung zwar wochenlang, sie bildet jedoch, wenn man Zeit hat, die bequemste Darstellung des Triphenylpyranols.[2]) Die konzentrierte Schwefelsäure wirkt also hier sowohl oxydierend als kondensierend, wie sie dies bei manchen Pyridin- bzw. Chinolinsynthesen ja auch tut. Versuche, die Reaktionsdauer durch Erwärmen[2]) oder Zusatz oxydierender Mittel zu beschränken, ergaben jedoch keine Verbesserung.

Auch mit Essigsäureanhydrid und Eisenchlorid kann aus Benzaldiacetophenon leicht Triphenylpyrylsalz erhalten werden. Da hierzu jedoch Erwärmen nötig ist, treten gern Nebenreaktionen auf, die die Ausbeute beeinträchtigen (aus 1,6 g Benzaldiacetophenon konnten 1,8 g Eisensalz erhalten werden), so daß es vorteilhafter ist und rascher zum Ziele führt, von Benzaldehyd und Acetophenon direkt auszugehen.

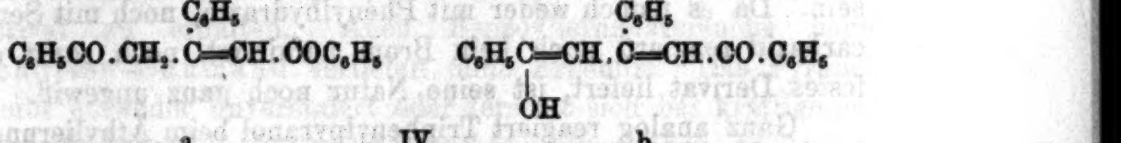
Das Eisenchlorid kann auch durch Chromsäure ersetzt

[1]) Ber. 29, 1493 (1896).

[2]) Hierbei können durch Sulfurierung erhebliche Verluste entstehen. Beim Eingießen in Wasser fällt dann wenig oder nichts mehr aus; da die Lösungen mit Alkalien braunrote Färbung annehmen, die nach einiger Zeit verschwindet, dürften sie Sulfosäuren des Triphenylpyrylsulfats enthalten.

werden, die schon bei gelinder Wärme zum Pyranol führt. Natriumpersulfat wirkt jedoch erst beim Kochen, während Wasserstoffsuperoxyd, Blei- und Mangansuperoxyd ohne Wirkung sind.

Es sei hier ausdrücklich darauf hingewiesen, daß es nicht möglich ist, die Pyrylverbindung aus Benzaldiacetophenon mit Essigsäureanhydrid allein zu erhalten, ebensowenig wie Eisenchlorid in Eisessiglösung bei Abwesenheit von Anhydrid zum Pyrylsalz führt. Letzteres wäre zu erwarten gewesen, wenn dem Triphenylpyranol die ebenfalls zur Diskussion stehende, offene Diketonformel IVa oder b zukäme:



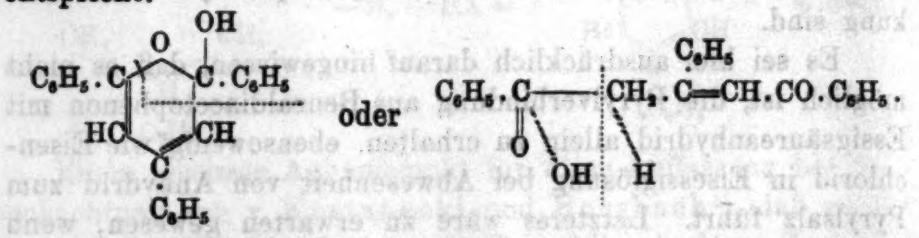
a IV b

Die Tatsache, daß zur Bildung der Pyrylverbindung ein Kondensationsmittel — Essigsäureanhydrid, konz. Schwefelsäure — notwendig ist, spricht jedenfalls zugunsten der Ringformulierung. Endgültig wird die Frage wohl erst durch Isolierung des Δ^3-Triphenyl-1,3,5-pentendions-1,5 (Formel IV) entschieden werden können.

Reaktionen des Triphenylpyranols und ihre Beziehungen zur Formulierung.

Schon in der ersten Mitteilung habe ich darauf hingewiesen, daß Triphenylpyranol amphoteren Charakter zeigt, indem es sowohl mit Säuren als auch mit Alkalien gefärbte Salze zu liefern imstande ist. Es ist zwar in wäßrigen, kohlensauren oder kaustischen Alkalien unlöslich und färbt sich beim Kochen mit letzteren nur oberflächlich gelblich, mit alkoholischem Alkali oder Barythydrat geht es jedoch sofort in tief gelbrote Lösung, aus welcher es durch Wasser wieder unverändert abgeschieden wird, wenn man die Ausfällung sofort vornimmt. Damit ist die Anwesenheit einer ganz schwach sauren Hydroxylgruppe erwiesen, obwohl die Isolierung eines roten Salzes nicht gelingt. Läßt man jedoch die Lösung in alkoholischem Kali längere Zeit stehen, so entfärbt sie sich fast ganz unter Abscheidung von benzoesaurem Kalium, und zwar wurde aus

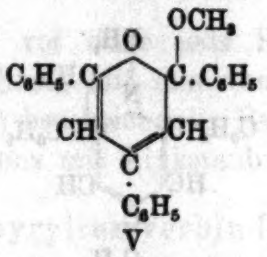
2 g Pyranol 1 g Kaliumbenzoat erhalten, so daß die Menge der Benzoesäure etwa einer Spaltung in folgendem Sinne entspricht:



In letztgenanntem Fall müßte das mit Wasser aus der Mutterlauge gefällte Öl Dypnon (oder dessen Spaltungsprodukte) sein. Da es jedoch weder mit Phenylhydrazin, noch mit Semicarbazid reagiert, auch kein Brom aufnimmt, noch sonst ein festes Derivat liefert, ist seine Natur noch ganz ungewiß.

Ganz analog reagiert Triphenylpyranol beim Äthylierungsversuch mit Jodäthyl und Natriumalkoholat in absolut alkoholischer Lösung. Hierbei wird nämlich gar kein Äthyläther erhalten, da sich derselbe sogleich in Benzoesäureäthylester und ein Öl spaltet. Dieser Reaktionsverlauf zeigt so recht die schwache Stelle des phenylierten Pyryliumsystems und schließt eine Formulierung, welche das Hydroxyl in 4-Stellung annimmt, vollständig aus.

Der Beweis für die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe im Triphenylpyranol kann jedoch dadurch als erbracht gelten, daß es gelang, den Methyläther zu fassen, dank dem Umstande, daß die Methylierung bei niedrigerer Temperatur vor sich geht als die Äthylierung. Zwar ließ sich hierbei die Bildung von Benzoesäuremethylester nicht vermeiden, doch konnte das Methylierungsprodukt, wenn auch in schlechter Ausbeute, isoliert werden und zeigte folgende Eigenschaften: 1. Es ist unlöslich in alkoholischem Kali bzw. löst sich in demselben nur nach Maßgabe seiner Löslichkeit in Alkohol und gänzlich farblos, 2. es reagiert nicht mehr mit Semicarbazid. Aus diesen beiden Tatsachen folgt 1., daß ein Sauerstoffäther vorliegen muß, und 2., daß durch die Methylierung nicht nur ein — es tritt nur ein Methyl ein — sondern beide Sauerstoffatome fixiert sind. Wäre letzteres nicht der Fall, so müßte mit Semicarbazid Reaktion eintreten. Für den Methyläther ergibt sich daher unzweideutig die folgende Formel V:



V

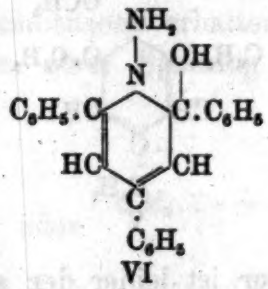
Dieser Methyläther ist leider der einzige Beweis für die Gegenwart der Hydroxylgruppe geblieben. So gelang es weder beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, noch mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte, noch in Pyridinlösung ein Acetylderivat zu erhalten. Auch Benzoylierungsversuche nach Schotten-Baumann verliefen ohne Ergebnis. Das Pyranol bleibt entweder unverändert oder zersetzt sich bei kräftigerem Eingriff. Dieses Verhalten überraschte einigermaßen, da Bülow und v. Sicherer[1]) bei ihren Oxybenzopyranolen leicht Diacetyl- und Dibenzoylderivate erhalten haben. Da diese jedoch als lebhaft rot gefärbte Verbindungen beschrieben werden, können sie wohl kaum als die einfachen Acylderivate der acylierten Oxybenzopyranole aufgefaßt werden.

Phenylmagnesiumbromid in großem Überschuß hat anscheinend keine phenylierende Wirkung auf Triphenylpyranol, es liefert damit, ohne Erwärmung hervorzurufen, einen rotgelben Niederschlag, der vermutlich ein Additionsprodukt darstellt. Nach längerem Kochen geht dieser teilweise in Lösung, teilweise verharzt er, nach der Aufarbeitung konnten jedoch in dem erhaltenen Harz noch erhebliche Mengen unveränderten Pyranols nachgewiesen werden.

Mit den meisten stickstoffhaltigen Ketonreagentien reagiert Triphenylpyranol leicht, so mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin, die Reaktionsprodukte konnten jedoch wegen ihrer Unbeständigkeit bisher nicht gereinigt werden. Hydrazin führt zu einem gegen Wärme empfindlichen Körper, dessen Analyse auf ein Monohydrazon des offenen Diketons stimmt. Da dasselbe jedoch mit Semicarbazid nicht weiter reagiert, kommt ihm vielleicht die folgende Ringformel VI zu:

---

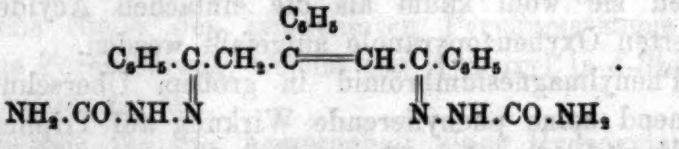
[1]) Ber. 34, 2368 (1901).



VI

zumal es beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Triphenylpyridin übergeht, beim Erwärmen mit Säuren das Pyranol nicht regeneriert und aus ätherischer Lösung mit Pikrinsäure ein dunkelbraunes Pikrat fallen läßt. Von der von v. Baeyer und Piccard[1]) beschriebenen Hydrazinverbindung des Methyl-4-heptandions-1,5 unterscheidet sich obiger Körper mutatis mutandis durch seinen Sauerstoffgehalt.

Die Einwirkung von Semicarbazid auf Triphenylpyranol führt, wie schon in der ersten Mitteilung gezeigt, bereits in der Kälte zu einem Disemicarbazon des Δ^2-Triphenyl-1,3,5-pentendions-1,5 von folgender Formel:



Nachzutragen ist, daß diese Verbindung beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt in Triphenylpyridin übergeht, und daß sie mit Benzaldiacetophenondisemicarbazon nicht identisch ist.

Triphenylpyranol läßt sich mit Zinkstaub und Eisessig bei Wasserbadtemperatur sehr leicht reduzieren. Es entsteht hierbei eine beständige, farblose, amorphe Verbindung, die auf keine Weise in krystallisierten Zustand übergeführt werden konnte. Es ist dies derselbe Übelstand, welchem Bülow und v. Sicherer[2]) bei der Reduktion ihres Oxybenzopyranols begegnet sind. Eine Analyse dieser unscharf schmelzenden Verbindung ergab C 87,0%, H 6,1%, während das dem Pyranol entsprechende Triphenyl-2,4,6-pyran C 89,0% und H 5,8% verlangen würde. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich

[1]) Ann. Chem. 407, 345 (1915). Die dort angegebene Formel enthält infolge Druckfehlers ein Wasserstoffatom zu viel.

[2]) Ber. 34, 3889 (1901).

der Körper schmutzig rot ohne jede Fluorescenz und zeigt somit keinerlei Ähnlichkeit mit den von J. Wislicenus und Frank H. Newmann[1]) beschriebenen Reduktionsverbindungen des Benzaldiacetophenons mit Zinkstaub und Eisessig.

Anisylpyryliumverbindungen.

Nach den Erfahrungen, die man bei der Einführung von Methoxygruppen in den Phenylkern in der Dibenzalaceton- und Triphenylmethanreihe gemacht hat, war zu erwarten, daß diese auch bei vorliegenden Pyridinverbindungen die Basizität erhöhen würde. Dies ist auch der Fall. Der Trianisylpyrylkomplex z. B. ist so stark basisch, daß aus seinen Salzen in wäßriger Lösung die zugehörige Pseudobase zwar durch verdünnte Sodalösung, nicht aber durch Natriumacetat abgeschieden werden kann. Dementsprechend wird die Pseudobase einer ätherischen Lösung bereits durch ca. 33 prozentige Essigsäure entzogen! Als Pseudobase wird in diesem Falle nicht das Pyranol, sondern das aus 2 Mol. durch Wasseraustritt entstehende Pyranoxyd isoliert, welches aus Pyridin und Wasser in ganz farblosen Prismen erhalten wird, die durch Säuredämpfe gelb gefärbt werden. Bemerkenswert ist, daß es hauptsächlich die Substituenten in 2- und 6-Stellung zu sein scheinen, die dem Pyrylsystem Halochromie und Basizität verleihen, während die Substituenten in 4-Stellung zur Stabilität des ganzen Moleküls beitragen. So ist die Fluorescenz von 2,6-Diphenyl-4-methylpyrylsalzen und die von 2,4,6-Triphenylpyrylsalzen bläulichgrün (in jenem Falle blauer, in diesem grüner), während die von Dianisyl-2,6-phenyl-4-pyrylsalzen und Trianisyl-2,4,6-pyrylsalzen kräftig grüngelb erscheint. Besonders die Fluorescenzart und -farbe der beiden letztgenannten Salze ist fast kaum zu unterscheiden.

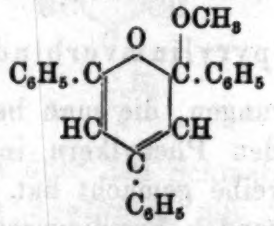
Was die Tragweite der Pyrylkondensation betrifft, so ist auffällig, daß Benzamaron, welches nach Knoevenagel[2]) leicht in Pentaphenylpyridin übergeht, kein Pyrylsalz liefert, während aus Desoxybenzoin-benzylidenacetophenon[3]) ein solches entsteht.

---

[1]) Ann. Chem. 302, 236 (1898). [2]) Ber. 26, 440 (1893).
[3]) Knoevenagel, Ann. Chem. 281, 49 (1894).

Experimentelles.

Triphenyl-2,4,6-pyranol-2-methyläther,



1,1 g Triphenyl-2,4,6-pyranol werden in 10 ccm Methylalkohol suspendiert und mit 2 ccm einer Lösung von 0,5 g Natrium in 10 ccm Methylalkohol versetzt, wobei alles in rotgelbe Lösung geht. Nach Zugabe von 0,8 g Jodmethyl wird unter leichtem Druck rückfließend erwärmt. Die tief gefärbte Lösung wird alsbald blasser und ist nach 20—30 Minuten fast farblos und nicht mehr alkalisch. Man erwärmt nun offen noch kurze Zeit zur Entfernung des überschüssigen Jodmethyls und fällt alsbald mit Wasser. Die ölige Abscheidung wird in Benzol aufgenommen und dieses nach dem Trocknen mit Petroläther versetzt, wobei langsam tafelförmige, dicke Krystalle sich abscheiden. Aus Benzol und Gasolin zweimal umkrystallisiert, werden 0,3 g derbe, flache Prismen vom Schmp. 142—143° (korr.) erhalten. Dieselben lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbroter Farbe ohne jede Fluorescenz. Die Farbe verschwindet auf Zusatz von Wasser. Mit Jodwasserstoffsäure wird auch beim Kochen kein Pyranol zurückerhalten, sondern es tritt anderweitige Zersetzung ein. Mit Semicarbazid reagiert der Äther nicht, auch nicht beim Erwärmen. Er spaltet jedoch leicht Benzoesäuremethylester ab, welcher bei der Darstellung hauptsächlich entsteht und die Isolierung sehr erschwert.

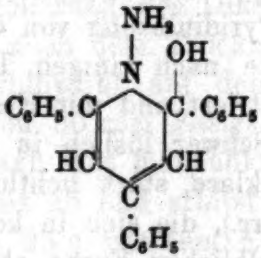
I. 9,592 mg gaben 29,846 mg CO_2 und 5,064 mg H_2O. [1])
II. 6,417 mg gaben 19,894 mg CO_2 und 3,592 mg H_2O.

	Berechnet für $C_{24}H_{20}O_2$:	Gefunden: I.	II.
C	84,7	84,86	84,55 %
H	5,9	5,91	6,26 „

[1]) Mikroanalysen nach Pregl.

Der Äthylierungsversuch mit Jodäthyl verlief ganz analog, nur konnte kein Pyranoläthyläther gefaßt werden, da die Abspaltung von benzoesaurem Äthyl vorherrschte, welches durch Wasserdampfdestillation isoliert wurde.

Triphenyl-2,4,6-pyranol und Hydrazinhydrat,



1 g Triphenyl-2,4,6-pyranol wurde in kaltem Pyridin gelöst und einige Tropfen Hydrazinhydrat (Überschuß) hinzugegeben, wobei sich die Flüssigkeit ganz leicht erwärmte. Nach zweistündigem Stehen wurde mit Wasser versetzt und die ausgeschiedene Krystallmasse, 1 g, aus Pyridin mit Wasser in der Kälte umgefällt. Feine, farblose Nädelchen vom Schmp. 123 bis 125° (unter Zersetzung, Braunfärbung und Gasentwicklung, Bad auf 115° vorgewärmt). Sehr empfindlich gegen höhere Temperatur, aber in trockenem Zustande gut haltbar. Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Triphenyl-2,4,6-pyridin. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

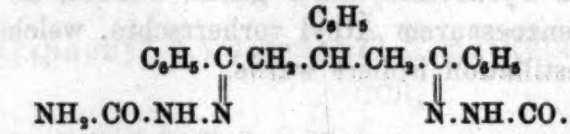
I. 6,458 mg gaben 19,148 mg CO_2 und 3,58 mg H_2O.
II. 5,34 mg gaben 0,397 ccm N bei 15,5° und 733 mm.[1])

	Berechnet für $C_{23}H_{20}ON_2$:	Gefunden: I.	II.
C	81,2	80,9	— %
H	5,9	6,2	— „
N	8,2	—	8,3 „ .

Mit Pikrinsäure läßt das Hydrazinderivat aus ätherischer Lösung nach einiger Zeit in geringer Menge ein dunkelbraunes Pikrat vom Schmp. 166° (korr.) fallen, welches nicht weiter untersucht wurde.

[1]) Bei allen Mikrostickstoffbestimmungen dieser Arbeit sind die vorgeschriebenen 2% abgezogen.

Benzal-diacetophenon-disemicarbazon,

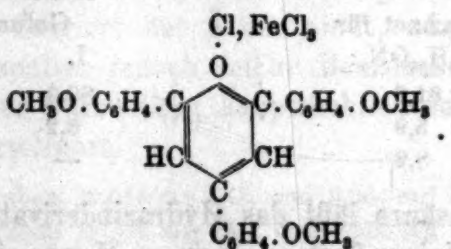


1 g Benzaldiacetophenon wird in Pyridin gelöst und mit einer wasserhaltigen Pyridinlösung von 0,9 g salzsaurem Semicarbazid versetzt. Die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle werden abfiltriert und mit Essigsäure, Alkohol und Wasser gewaschen. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Aus Alkohol klare, stark lichtbrechende Prismen vom Schmp. 232—233° (korr.), die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schwach gelblicher Farbe ohne Fluorescenz lösen. Die Substanz ist nicht identisch mit dem Disemicarbazon des ungesättigten Diketons Δ^2-Triphenyl-1,3,5-pentendion-1,5, welches aus Triphenyl-2,4,6-pyranol erhalten wurde[1]) und bei 225° (korr.) schmilzt. Eine Mischprobe beider Semicarbazone, welche allerdings durch recht inniges Verreiben im Achatmörser hergestellt sein muß, schmilzt bereits bei 200—205°, wenn man längere Zeit bei dieser Temperatur verweilt, während die reinen Verbindungen unter den gleichen Bedingungen die oben genannten Schmelzpunkte aufweisen.

5,664 mg gaben 0,961 ccm N bei 18° und 735 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{26}O_2N_6$:		Gefunden:
N	19,0	18,9 % .

Trianisyl-2,4,6-pyrylchlorid-Eisenchloriddoppelsalz,



Diese Verbindung erhält man nicht analog der Darstellung des Triphenyl-2,4,6-pyranols aus 2 Mol. p-Methoxyacetophenon und 1 Mol. Anisaldehyd mit Essigsäureanhydrid. Man ist daher

[1]) Vgl. die erste Mitteilung.

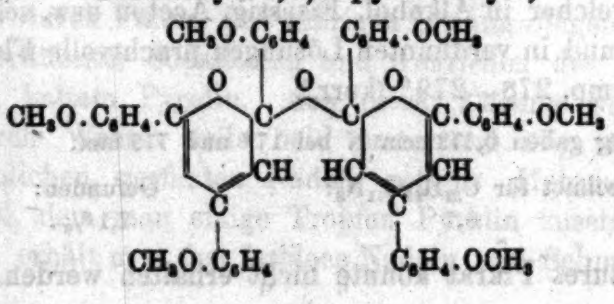
genötigt, die Kondensation zum 1,5-Diketon zuerst in alkalischer Lösung vorzunehmen.

Zu diesem Zweck werden 7 g Anisaldehyd und 20 g p-Methoxyacetophenon in 70 g Alkohol gelöst und mit 19 g 40proz. Natronlauge $^1/_4$ Stunde lang auf dem Wasserbad gekocht. Da das nach dem Erkalten mit Wasser ausgefällte Öl nicht fest wurde, wurde die Isolierung des Diketons für später zurückgestellt und das Öl nach dem Trocknen mit 100 ccm Eisessig und 50 g Eisenchloridhydrat auf dem Wasserbad unter allmählicher Zugabe von 50 ccm Essigsäureanhydrid 4 Stunden lang erhitzt. Hiernach läßt man abkühlen, filtriert vom ausgeschiedenen Eisensalz ab und erhitzt die Mutterlauge weitere 4 Stunden lang mit 25 g frischem Essigsäureanhydrid. Dies wird so oft wiederholt, bis sich kein Eisensalz mehr abscheidet. Die Ausbeute ist gering, da nur die ersten Krystallisationen rein, die späteren jedoch stark verunreinigt sind. Aus Aceton und Benzol umkrystallisiert, erhält man das Eisensalz in schönen, braunroten Prismen mit grünem Oberflächenschimmer oder in feinen, braungelben Nädelchen, die beide bei 271 bis 272° (korr.) schmelzen. Auch die Mischprobe beider Formen schmilzt bei derselben Temperatur. Das Salz ist sehr beständig und auch in wäßriger Lösung beim Erwärmen einige Zeit lang haltbar. Es löst sich in Aceton oder Wasser bedeutend leichter als das entsprechende Triphenylpyrylsalz. Seine Lösung in Eisessig, Alkohol und Pyridin zeigt prächtige grüngelbe Fluorescenz.

0,114 g verbrauchten 7,7 ccm $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$-Lösung und gaben 0,0157 g Fe_2O_3.

Berechnet für $C_{30}H_{22}O_4Cl_4Fe$:		Gefunden:
Cl	23,8	23,9 %
Fe	9,4	9,6 „

Trianisyl-2,4,6-pyranoxyd,

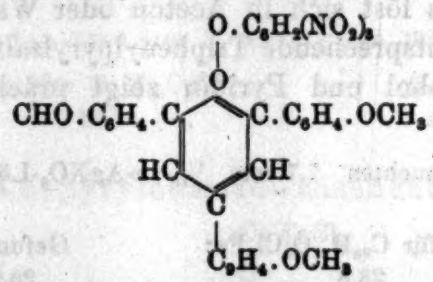


Trianisyl-2,4,6-pyrylchlorideisensalz wird in Wasser gelöst und mit verdünnter Sodalösung Eisen und Pseudobase ausgefällt. Den Niederschlag sammelt man auf einem großen Faltenfilter und entzieht ihm die organische Substanz mit Pyridin. Aus dieser Lösung wird zunächst mit Wasser etwas Harz gefällt, filtriert und nun mit viel Wasser versetzt. Aus der milchig getrübten Flüssigkeit scheiden sich nach einigem Stehen feine, noch etwas gelblich gefärbte, zu Büscheln vereinigte Nädelchen ab, die nach mehrmaligem Umfällen aus Pyridin und Wasser gänzlich farblos werden und den Schmp. 84° (korr.) zeigen. Sie färben sich mit konzentrierter Schwefelsäure oberflächlich rotgelb und gehen dann in gelbe, kräftig grüngelb fluoreszierende Lösung. Schwer löslich in Äther, Petroläther, leicht in Benzol.

I. 6,007 mg gaben 16,858 mg CO_2 und 3,12 mg H_2O.
II. 6,416 mg gaben 17,982 mg CO_2 und 3,424 mg H_2O.

	Berechnet für $C_{32}H_{40}O_9$:	Gefunden: I.	II.
C	76,66	76,53	76,44 %
H	5,65	5,81	5,97 „ .

Trianisyl-2,4,6-pyrylpikrat,



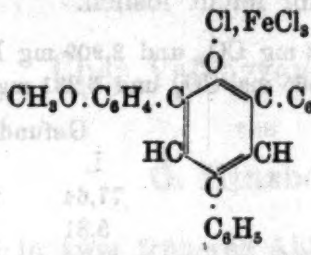
Wird durch Zusammengeben der ätherischen Lösungen von Trianisylpyranoxyd und Pikrinsäure als roter Niederschlag erhalten, welcher in Alkohol, Eisessig, Aceton usw. sehr schwer löslich ist und in verdünnten Lösungen prachtvolle Fluorescenz zeigt. Schmp. 278—279° (korr.).

5,712 mg gaben 0,372 ccm N bei 17° und 719 mm.

	Berechnet für $C_{32}H_{23}O_{11}N_3$:	Gefunden:
N	6,7	7,1 % .

Ein saures Pikrat konnte nicht erhalten werden.

Dianisyl-2,6-phenyl-4-pyrylchlorid–Eisenchloriddoppelsalz,

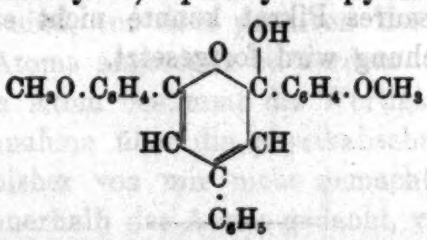


Gleich dem entsprechenden Triphenylpyrylsalz konnte auch diese Verbindung nicht durch Zusammengeben von 2 Mol. p-Methoxyacetophenon und 1 Mol. Benzaldehyd mit Eisenchlorid in heißem Essigsäureanhydrid erhalten werden. Zur Darstellung wurde daher genau so verfahren, wie oben beim Trianisylpyrylsalz angegeben. Das Salz krystallisiert aus Aceton–Benzol in braunroten, geraden Prismen mit grünem Glanz vom Schmp. 265—266° (korr.). Es löst sich leicht in Wasser und ist in dieser Lösung ziemlich beständig. Die Lösungen zeigen gelbe Fluorescenz.

0,1043 g verbrauchten 7,4 ccm $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$-Lösung und gaben 0,015 g Fe_2O_3.

Berechnet für $C_{25}H_{21}O_3Cl_4Fe$:		Gefunden:
Cl	25,05	25,15 %
Fe	9,88	10,06 „ .

Dianisyl-2,6-phenyl-4-pyranol,



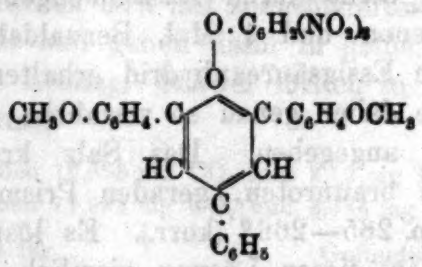
Entsteht durch Fällen der wäßrigen Lösung obigen Eisensalzes mit verdünnter Sodalösung und Ausziehen des Niederschlages mit kaltem Pyridin. Aus dieser Lösung wird das Carbinol durch Wasser teils bald erstarrend ölig, teils in schwach gelblichen, verfilzten Nadeln gefällt. Mehrmals aus Methylalkohol, dem man einige Tropfen Pyridin zusetzt, umkrystallisiert, erhält man fast farblose Nadeln vom Schmp. 106°

(korr.), die sich mit konzentrierter Schwefelsäure röten und dann in gelbe, stark gelbgrün fluorescierende Lösung gehen. In Äther schwer, in Benzol leicht löslich.

I. 5,6 mg gaben 15,943 mg CO_2 und 2,909 mg H_2O.
II. 6,209 mg gaben 17,665 mg CO_2 und 3,231 mg H_2O.

	Berechnet für $C_{25}H_{22}O_4$:	Gefunden: I.	II.
C	77,7	77,64	77,6 %
H	5,7	5,81	5,82 „ .

Dianisyl-2,6-phenyl-4-pyrylpikrat,



Dieses Salz wird als roter Niederschlag beim Zusammengeben der ätherischen Lösungen von Pyranol und Pikrinsäure erhalten. Aus Benzoesäureäthylester umkrystallisiert, bildet es kurze, rote Prismen vom Schmp. 272—273° (korr.).

5,762 mg gaben 0,373 ccm N bei 13° und 744 mm.

Berechnet für $C_{31}H_{22}O_{10}N_3$:	Gefunden:
N 7,4	7,41 % .

Ein gelbes, saures Pikrat konnte nicht erhalten werden. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Über Valenzzentren. II;

von

O. Hinsberg.

Ich habe in zwei früheren Abhandlungen[1]) zu zeigen versucht, daß sich eine Reihe von Verbindungen der Elemente der 5—7. Gruppe des periodischen Systems in ihrer Eigenart gut erklären lassen, wenn man in den Atomen dieser Elemente zwei bzw. drei Valenzzentren annimmt.

Die experimentellen Untersuchungen über die radioaktiven Elemente und deren theoretische Weiterentwicklung hat neuerdings zu folgendem Ergebnis geführt. Die Atome sämtlicher Elemente enthalten einen positiv geladenen Kern, dessen Ausdehnung im Vergleich zu der des Atoms sehr klein ist (der Durchmesser des Kerns beträgt etwa 10^{-13}, der eines Atoms ca. 10^{-8}. Die lineare Ausdehnung des Kerns ist also nur ca. $\frac{1}{100\,000}$ von der des Atoms). Dieser elektropositive Kern ist umgeben von einem oder mehreren Ringen von negativen Elektronen, von denen die zunächst der Oberfläche des Atoms gelegenen die Verbindung der Atome mit anderen Atomen zum Molekül vermitteln, insofern sie auf Grund dieser Außenlage befähigt sind, von dem positiven Kern eines in der Nähe befindlichen Atoms angezogen zu werden. Die Zahl der Valenzelektronen im Atom bestimmt die Wertigkeit eines Elementes.

Eine Annahme über die physikalische Natur der Valenzzentren ist bisher von mir nicht gemacht worden; sie waren als Punkte innerhalb des Atoms gedacht, von denen die Valenzlinien ausgingen. Es liegt nun nahe, sie mit den Atomkernen zu identifizieren, was sehr wohl angeht, insofern diese im Vergleich zum Atom sehr klein sind und daher als nahezu punktförmig angenommen werden können.

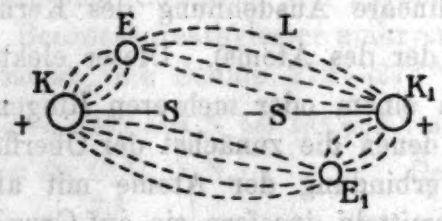
Der Satz von den mehrfachen Valenzzentren wäre dann dahin zu modifizieren: Die Atome der Elemente der 5–7. Gruppe

[1]) Dies. Journ. [2] **93**, 302; **94**, 179 (1916).

des periodischen Systems enthalten zwei oder mehr räumlich getrennte positiv geladene Kerne. Es muß dabei zunächst dahingestellt bleiben, durch welche Kräfte diese Kerne verbunden sind.

Wie mir scheint, ergibt der Satz in dieser Form einige neue Gesichtspunkte bei der Klassifikation der Elemente und einige neue Erklärungsmöglichkeiten für die Eigenart der Verbindungen namentlich bei den Elementen der 5—7. Gruppe. Es sei der Versuch gemacht, dies hier näher auszuführen.

Zunächst aber noch einige Worte über die Valenz. Vom Standpunkt der Valenzelektronenhypothese aus verlaufen, wie u. a. J. Stark[1]) auseinandergesetzt hat, die elektrischen Kraftlinien zwischen den Atomen eines Moleküls nicht geradlinig. Unter der Annahme, daß die Valenzzentren (Kerne) die alleinigen Träger der positiven Elektrizität im Atom sind, würde sich eine einfache Bindung zwischen zwei Atomen, der Verlauf der Kräfte, wie sie aus der Anziehung zwischen Valenzelektronen und Kernen der beiden Atome resultieren, etwa wie folgt darstellen:[2])



KK_1 positive Kerne. EE_1 Valenzelektronen. L. Kraftlinien. S Valenzlinien.

Es ist daher zweckmäßig, den Valenzstrichen oder Linien, welche namentlich bei den Formeln der organischen Chemie (z. B. den van't Hoffschen Raumformeln) gebräuchlich sind und welche auch in meinen früheren Abhandlungen benutzt wurden, eine rein geometrische Bedeutung zu geben[3]) und sie als die Richtungen zu bezeichnen, nach welchen sich —

[1]) Prinzipien der Atomdynamik III.

[2]) Vgl. J. Stark, a. a. O. S. 52.

[3]) J. Stark, a. a. O. S. 51. Dort ist noch der Begriff der Valenzpunkte, d. i. der Punkte an der Atomoberfläche, in denen sich die Atome im Molekül am nächsen zu treten suchen, eingeführt.

unter dem Einfluß der Valenzkraft — die Atome eines Moleküls zusammenlegen oder zusammenzulegen suchen.

Die Valenzlinien gehen, wie früher auseinandergesetzt wurde, stets von einem Valenzzentrum (positiver Kern) aus.

Die Gruppen I—IV des periodischen Systems. Elemente mit einem Atomkern.

Gruppe I. Die Elemente der ersten Gruppe des periodischen Systems — es sind speziell die Alkalimetalle gemeint — sind in der Regel einwertig, enthalten also ein Valenzelektron im Atom. Da sie innerhalb ihrer Reihe das höchste Atomvolumen haben, so ist dies Valenzelektron relativ weit von seinem Kern entfernt und deshalb leicht abtrennbar;[1]) daher die Tendenz zur Ionenbildung. Die Einwertigkeit der Elemente der ersten Gruppe ist aber durchaus nicht streng gewahrt. Vom ersten Element der Gruppe, dem Lithium, ist nur bekannt, daß es außer dem Oxyd Li_2O höhere Oxyde von bisher unbekannter Zusammensetzung bilden kann. Beim Natrium ist ein Superoxyd von der Zusammensetzung NaO beschrieben worden. Da es bei hoher Temperatur beständig ist, darf man wohl annehmen, daß es nicht nach der Art des Wasserstoffsuperoxyds, also gemäß der Formel NaO—ONa, konstituiert ist, daß vielmehr das Metall zweiwertig mit dem Sauerstoff verbunden ist.

Die einzige mit Sicherheit bekannte Verbindung des Kaliums mit Sauerstoff ist das Dioxyd KO_2. Da es bei Rotglut beständig ist, darf wohl eine direkte Bindung des in diesem Falle vierwertigen Kaliumatoms mit den beiden O-Atomen angenommen werden. Die Metalle der ersten Gruppe sind also in der Regel einwertig, ausnahmsweise zwei- und vierwertig, d. h. sie können maximal vier Valenzelektronen im Atom enthalten.

Gruppe II. Die Elemente dieser Gruppe sind in der Regel zweiwertig, als Ausnahme dem Sauerstoff gegenüber vierwertig, so das Calcium in $Ca(OH)_4$ und das Barium im Bariumsuperoxyd BaO_2, welches zwar in Berührung mit verdünnten Säuren Wasserstoffsuperoxyd entstehen läßt, in welchem aber trotzdem, auf Grund seiner Wärmebeständigkeit, direkte Bindung zwischen Ba und O_2 angenommen werden darf. Also

[1]) Vgl. J. Stark, a. a. O. S. 69.

auch die Elemente der Gruppe II können höchstens vier Valenzelektronen pro Atom enthalten.

Gruppe III. Das Bor ist negativen Elementen, wie O und Cl, gegenüber dreiwertig. Dagegen ist es in seinen Wasserstoffverbindungen B_2H_6 und B_4H_{10}, wie Stock[1]) in einer interessanten Untersuchung festgestellt hat, ohne Zweifel vierwertig. Die übrigen Elemente der Gruppe sind in ihren Verbindungen höchstens dreiwertig. Auch hier tritt also, allerdings nur ausnahmsweise, die Zahl 4 als Maximalvalenzzahl auf.

Gruppe IV. Das erste Element der vierten Gruppe, der Kohlenstoff, tritt, mit wenigen Ausnahmen, vierwertig auf. Das Bindungsvermögen des C-Atoms für die Atome anderer Elemente ist groß. Vielleicht steht dies in Zusammenhang mit dem kleinen Atomvolumen des Kohlenstoffs: Die Valenzelektronen befinden sich relativ nahe am positiven Kern und werden infolgedessen, ebenso wie die Valenzelektronen von Liganden[2]) kräftig festgehalten. Die auf den Kohlenstoff folgenden Elemente der vierten Gruppe Si und Ti sind gleichfalls in ihren Verbindungen fast ausnahmslos vierwertig, die später folgenden Elemente treten außer vierwertig auch drei- und zweiwertig auf.

Charakteristik der Gruppen I—IV.[3]) Die Verbindungstypen der Elemente der Gruppen I—IV sind einfacher, wie die der sich anschließenden Gruppen V—VII. Es fehlen die dort auftretenden Oniumverbindungen, und es fehlt die

---

[1]) Ber. 47, 3115 (1914).

[2]) Die Bezeichnung Liganden ist von Stock eingeführt; Ber. 50, 170 (1917).

[3]) Die Elemente der acht Gruppen des periodischen Systems zeigen bekanntlich keine regelmäßige Änderung der Eigenschaften, wenn man innerhalb einer Gruppe von Elementen mit niederem zu solchen mit höherem Atomgewicht fortschreitet. So befindet sich in Gruppe VII das Metall Mangan zwischen den Metalloiden Cl und Br. Man hat sich zur Erklärung dieser Anomalien mit der Unterscheidung von Haupt- und Nebengruppen oder von großen und kleinen Perioden beholfen; Unterscheidungen, denen jedoch die innere Begründung fehlt. Das hier über die einzelnen Gruppen des periodischen Systems Ausgeführte leidet an denselben Unvollkommenheiten, an denen das periodische System selbst leidet. Mit diesem Vorbehalt mögen die Ausführungen dieser Abhandlung hingenommen werden.

dort vorhandene Fähigkeit einzelner Elemente, Oxydationsstufen von ganz verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften zu bilden (wie SO_2 und SO_3; N_2O, NO_2 und N_2O_5).

Die Theorie bringt dies mit der Annahme von nur einem Valenzzentrum (Kern) in den Atomen der Elemente von Gruppe I—IV zum Ausdruck.

Das Atomvolumen nimmt in der ersten Horizontalreihe von Li bis C stetig ab und ebenso in den darauf folgenden Horizontalreihen, wenn man von links nach rechts fortschreitet. Damit zusammenhängend wächst umgekehrt die Wertigkeit, d. i. die Zahl der Valenzelektronen und die Kraft, mit welcher sie festgehalten werden. Li gibt sein einziges Valenzelektron beim Übergang in den Ionenzustand ab, C hält seine vier Valenzelektronen außerordentlich fest.

Aber auch die Elemente der Gruppen I—III zeigen sich gelegentlich vierwertig. Höhere Wertigkeiten werden nicht beobachtet und man kann daraus vielleicht den Schluß ziehen, daß ein Atomkern maximal vier Valenzelektronen festhalten kann.

Dies würde dann erklären, weshalb die Kohlenstoffverbindungen nicht ionisierbar sind[1]); ebensowenig wie das C-Atom seine durch den Kern sehr festgehaltenen vier Valenzelektronen abgibt, kann es fremde Valenzelektronen in seinen Verband aufnehmen, da seine Aufnahmefähigkeit für Elektronen durch die Zahl 4 begrenzt ist.

Die Gruppen V—VII des periodischen Systems. Elemente mit zwei bzw. drei Kernen.

Die Verbindungstypen der Elemente dieser Gruppen sind, wie bereits erwähnt, mannigfaltiger, wie die der vorhergehenden Gruppen. Die Theorie erklärt dies durch das Vorhandensein von zwei Valenzzentren (positiven Kernen) in den Atomen der Elemente von Gruppe V und VI, von vielleicht drei solcher Zentren in den Atomen der Gruppe VII. Ihre Maximalwertig-

[1]) Ausnahmen bilden vielleicht Triphenylmethylchlorid und ähnliche Verbindungen; ebenso Acetylen.

auch die Elemente der Gruppe II können höchstens vier Valenzelektronen pro Atom enthalten.

Gruppe III. Das Bor ist negativen Elementen, wie O und Cl, gegenüber dreiwertig. Dagegen ist es in seinen Wasserstoffverbindungen B_2H_6 und B_4H_{10}, wie Stock[1]) in einer interessanten Untersuchung festgestellt hat, ohne Zweifel vierwertig. Die übrigen Elemente der Gruppe sind in ihren Verbindungen höchstens dreiwertig. Auch hier tritt also, allerdings nur ausnahmsweise, die Zahl 4 als Maximalvalenzzahl auf.

Gruppe IV. Das erste Element der vierten Gruppe, der Kohlenstoff, tritt, mit wenigen Ausnahmen, vierwertig auf. Das Bindungsvermögen des C-Atoms für die Atome anderer Elemente ist groß. Vielleicht steht dies in Zusammenhang mit dem kleinen Atomvolumen des Kohlenstoffs: Die Valenzelektronen befinden sich relativ nahe am positiven Kern und werden infolgedessen, ebenso wie die Valenzelektronen von Liganden[2]) kräftig festgehalten. Die auf den Kohlenstoff folgenden Elemente der vierten Gruppe Si und Ti sind gleichfalls in ihren Verbindungen fast ausnahmslos vierwertig, die später folgenden Elemente treten außer vierwertig auch drei- und zweiwertig auf.

Charakteristik der Gruppen I—IV.[3]) Die Verbindungstypen der Elemente der Gruppen I—IV sind einfacher, wie die der sich anschließenden Gruppen V—VII. Es fehlen die dort auftretenden Oniumverbindungen, und es fehlt die

---

[1]) Ber. 47, 3115 (1914).

[2]) Die Bezeichnung Liganden ist von Stock eingeführt; Ber. 50, 170 (1917).

[3]) Die Elemente der acht Gruppen des periodischen Systems zeigen bekanntlich keine regelmäßige Änderung der Eigenschaften, wenn man innerhalb einer Gruppe von Elementen mit niederem zu solchen mit höherem Atomgewicht fortschreitet. So befindet sich in Gruppe VII das Metall Mangan zwischen den Metalloiden Cl und Br. Man hat sich zur Erklärung dieser Anomalien mit der Unterscheidung von Haupt- und Nebengruppen oder von großen und kleinen Perioden beholfen; Unterscheidungen, denen jedoch die innere Begründung fehlt. Das hier über die einzelnen Gruppen des periodischen Systems Ausgeführte leidet an denselben Unvollkommenheiten, an denen das periodische System selbst leidet. Mit diesem Vorbehalt mögen die Ausführungen dieser Abhandlung hingenommen werden.

dort vorhandene Fähigkeit einzelner Elemente, Oxydationsstufen von ganz verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften zu bilden (wie SO_2 und SO_3; N_2O, NO_2 und N_2O_5).

Die Theorie bringt dies mit der Annahme von nur einem Valenzzentrum (Kern) in den Atomen der Elemente von Gruppe I—IV zum Ausdruck.

Das Atomvolumen nimmt in der ersten Horizontalreihe von Li bis C stetig ab und ebenso in den darauf folgenden Horizontalreihen, wenn man von links nach rechts fortschreitet. Damit zusammenhängend wächst umgekehrt die Wertigkeit, d. i. die Zahl der Valenzelektronen und die Kraft, mit welcher sie festgehalten werden. Li gibt sein einziges Valenzelektron beim Übergang in den Ionenzustand ab, C hält seine vier Valenzelektronen außerordentlich fest.

Aber auch die Elemente der Gruppen I—III zeigen sich gelegentlich vierwertig. Höhere Wertigkeiten werden nicht beobachtet und man kann daraus vielleicht den Schluß ziehen, daß ein Atomkern maximal vier Valenzelektronen festhalten kann.

Dies würde dann erklären, weshalb die Kohlenstoffverbindungen nicht ionisierbar sind[1]); ebensowenig wie das C-Atom seine durch den Kern sehr festgehaltenen vier Valenzelektronen abgibt, kann es fremde Valenzelektronen in seinen Verband aufnehmen, da seine Aufnahmefähigkeit für Elektronen durch die Zahl 4 begrenzt ist.

Die Gruppen V—VII des periodischen Systems. Elemente mit zwei bzw. drei Kernen.

Die Verbindungstypen der Elemente dieser Gruppen sind, wie bereits erwähnt, mannigfaltiger, wie die der vorhergehenden Gruppen. Die Theorie erklärt dies durch das Vorhandensein von zwei Valenzzentren (positiven Kernen) in den Atomen der Elemente von Gruppe V und VI, von vielleicht drei solcher Zentren in den Atomen der Gruppe VII. Ihre Maximalwertig-

[1]) Ausnahmen bilden vielleicht Triphenylmethylchlorid und ähnliche Verbindungen; ebenso Acetylen.

keit zeigen diese Elemente dem Sauerstoff gegenüber; sie nimmt in den aufeinander folgenden Gruppen mit deren Ordnungszahl von 5 bis 7 zu. Keines der Elemente tritt 8-wertig (bzw. 12-wertig in Gruppe VII) auf, wie zu erwarten wäre, wenn nach dem Vorhergehenden jedes Valenzzentrum vier Valenzelektronen festhalten kann. Es ist jedoch zu beachten, daß in den Gruppen I—III des periodischen Systems die Vierwertigkeit nur als Ausnahme vorkommt.

Ebenso scharf bestimmt wie gegen den Sauerstoff ist die Wertigkeit der Elemente der Gruppen V—VII gegenüber den positiven Elementen (H und die Elemente der Gruppen I—IV). Sie beträgt in den drei aufeinander folgenden Gruppen 3, 2 und 1.

Die Summe der gegen O (Kontravalenz) und gegen H (Normalvalenz) beteiligten Valenzen ist in jeder der drei Gruppen gleich 8.[1])

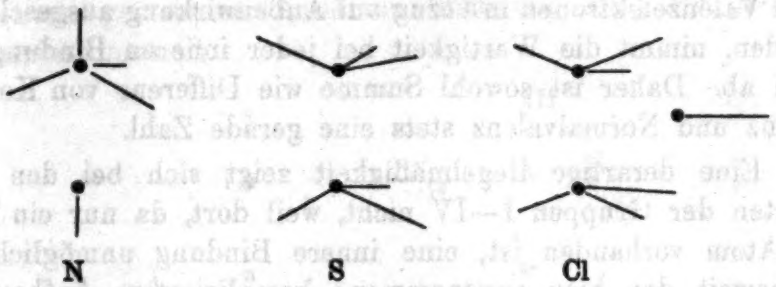
Man hat dies vom Standpunkt der Valenzelektronentheorie dahin interpretiert, daß die Elemente der Gruppen V—VII das Bestreben haben, als Anionen vom Kation so viel Valenzelektronen zu übernehmen, bis der Sättigungszustand mit der Ansammlung von 8 Elektronen im Atom des Anions erreicht ist.[2])

Gegenüber dieser Auffassung, gegen welche sich geltend machen läßt, daß die Elemente der Gruppen V—VII auch in ihren Verbindungen mit dem Kohlenstoff die Normalvalenzen betätigen, obschon diese Verbindungen (CCl_4, CS_2 usw.) nicht ionisierbar sind, möge der folgende Erklärungsversuch für die durch die Begriffe Normalvalenz–Kontravalenz umschriebene Tatsachengruppe gegeben werden. Dabei ist als Beispiel je ein typisches Element aus jeder der drei Gruppen herausgenommen, nämlich die Elemente N, S und Cl.

Die Anordnung der Valenzzentren und Linien in den Atomen dieser Elemente ist, wie aus meinen früheren Abhandlungen hervorgeht, wie folgt zu denken:

---

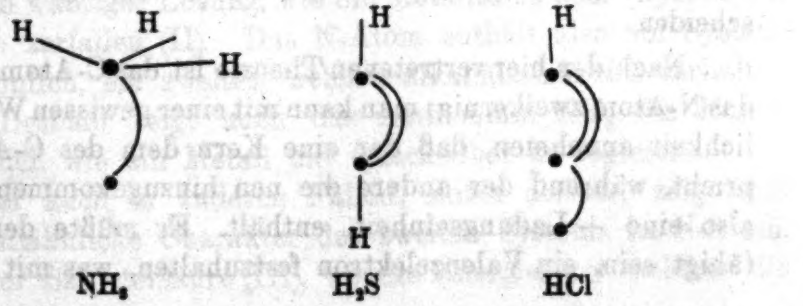
[1]) Vgl. Kossel, Ann. d. Physik 49, 229 (1916).
[2]) Vgl. Abegg, Z. f. anorg. Chem. 39, 33 (1904).



Dem Sauerstoff gegenüber, dessen Affinität zu positiven, wie negativen Valenzen stark ist, können diese Atome die sämtlichen Valenzen ihrer zwei bzw. drei Kerne betätigen.[1])

Anders den positiven Elementen (H, Metall, Kohlenstoff) gegenüber. Hier tritt neben die Affinität des positiven Elements konkurrierend die Anziehung, welche das eine Valenzzentrum im Atom auf die Valenzelektronen des anderen ausübt; derart, daß eine Bindung des N-, S- oder Cl-Atoms mit dem positiven Element erst eintritt, wenn ein teilweiser Ausgleich der Valenzkräfte innerhalb des Atoms erfolgt ist.

Zur Erläuterung seien die Formelbilder für die Wasserstoffverbindungen von N, S und Cl vorgeführt.[2]) Der sichelförmige Bindestrich, der von einem Valenzzentrum zum anderen führt, soll andeuten, daß je ein Valenzelektron eines oberen und unteren Kerns eine innere Bindung vermittelt haben.



Die Zahl der inneren Bindungen beträgt bei NH_3 eins, bei H_2S zwei, bei HCl drei. Da bei jeder inneren Bindung

[1]) Hierbei wird angenommen, daß die (im Bilde) unten befindlichen Systeme positiver fungieren, wie die oberen und zwar wahrscheinlich infolge ungleicher Kernladung der unteren und oberen Kerne.

[2]) Im nicht dissoziierten Zustand.

zwei Valenzelektronen in bezug auf Außenwirkung ausgeschaltet werden, nimmt die Wertigkeit bei jeder inneren Bindung um zwei ab. Daher ist sowohl Summe wie Differenz von Kontravalenz und Normalvalenz stets eine gerade Zahl.

Eine derartige Regelmäßigkeit zeigt sich bei den Elementen der Gruppen I—IV nicht, weil dort, da nur ein Kern im Atom vorhanden ist, eine innere Bindung unmöglich ist. Inwieweit der hier angenommene kompliziertere Aufbau der Elementaratome bei den Gruppen V—VII imstande ist, die Eigenart ihrer Verbindungen zu erklären, möge noch an folgenden Beispielen kurz gezeigt werden.

Das Stickstoffatom.

Wie die Versuche von Moseley über die Röntgenspektren der Elemente ergeben, und wie auch aus den für die radioaktiven Elemente geltenden Verschiebungssätzen von Fajans, Hevesy und Soddy[1]) hervorzugehen scheint, nimmt die Kernladung im Atom der Elemente, deren lineare Anordnung nach dem Atomgewicht vorausgesetzt, mit steigendem Atomgewicht von Element zu Element um eine konstante Größe (eine positive Ladungseinheit) zu.

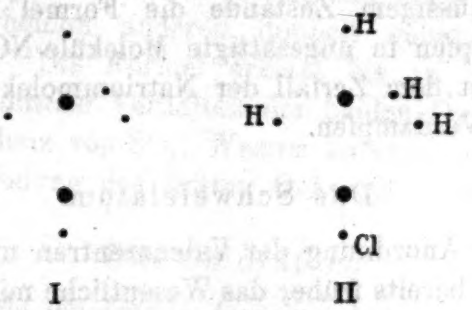
Die Kernladungen im Kohlenstoff- und Stickstoffatom müssen sich hiernach um eine positive Ladungseinheit unterscheiden.

Nach der hier vertretenen Theorie ist das C-Atom einkernig, das N-Atom zweikernig; man kann mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit annehmen, daß der eine Kern dem des C-Atoms entpricht, während der andere die neu hinzugekommene Ladung, also eine + Ladungseinheit, enthält. Er müßte demnach befähigt sein, ein Valenzelektron festzuhalten, was mit der früher

---

[1]) Durch Ausstoßung eines (zwei positive Ladungseinheiten enthaltenden) α-Teilchens wird ein Radioelement in ein anderes übergeführt, das der übernächsten Gruppe des periodischen Systems in der Richtung abnehmenden Atomgewichts angehört. Ausstoßung eines negativen Elektrons (β-Teilchens) führt in ein Element der nächsten Gruppe in der Richtung zunehmender Atommaße über. Vgl. Hönigschmidt, Ber. 49, 1835 (1916).

von mir gemachten Annahme über den Bau des N-Atoms übereinstimmt (I).

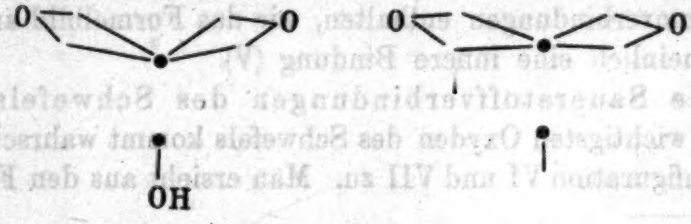


I II

Die Ammoniumverbindungen. Eine nähere Betrachtung dieses Bildes ergibt nun folgendes. Die Valenzelektronen des vierwertigen Kerns stehen offenbar nicht nur unter dem Einfluß ihres eigenen, sondern auch des zweiten, einwertigen Kernes und umgekehrt.

Tritt aber das obere vierwertige System mit Atomen, welche die positive Ladung des Kerns stark in Anspruch nehmen (wie H-Atome oder Kohlenwasserstoffgruppen, CH_3 usw.) in Verbindung, so schaltet der Kern in seinem Einfluß auf das benachbarte System aus und dieses verhält sich nun wie alle Kerne mit einem Valenzzentrum, es wird metallähnlich; dementsprechend verbindet es sich nur noch mit negativen Atomen oder Gruppen, wie Cl, OH usw. und zwar zu Verbindungen, welche in wäßriger Lösung, wie die Metallsalze oder -hydroxyde, in Ionen zerfallen (II). Das N-Atom enthält also ein System, das C-ähnlich, ein zweites, welches alkaliähnlich sich verhalten kann. Deshalb zeigt auch das Ammonium NH_4 die Eigenschaft, sich wie ein Metall mit Quecksilber zu legieren.

Aber auch in anderen Fällen, außer diesem, zeigt sich der alkaliähnliche Charakter des zweiten Systems im N-Atom. So in der Salpetersäure (III), wo die Energie, mit welcher die



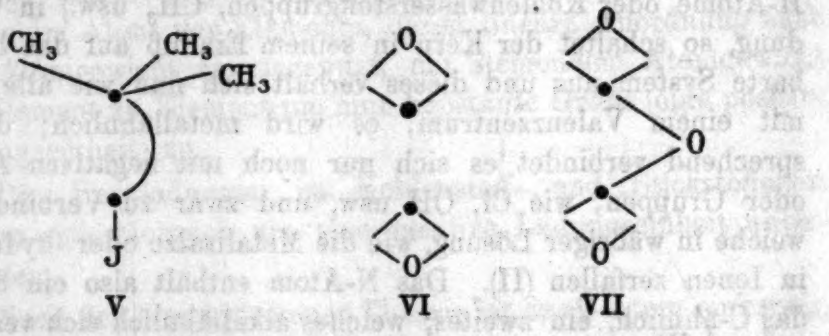
III IV

eine OH-Gruppe festgehalten wird, an die Vorliebe der Alkalimetalle für diese Gruppe erinnert, oder im Stickstofftetroxyd, welches in flüssigem Zustande die Formel N_2O_4 hat, aber beim Verdampfen in ungesättigte Moleküle NO_2 übergeht (IV). Das entspricht dem Zerfall der Natriummoleküle im Natriumatome beim Verdampfen.

Das Schwefelatom.

Über die Anordnung der Valenzzentren und Valenzachsen im S-Atom ist bereits früher das Wesentliche mitgeteilt worden.[1]) Hier sei einiges über die Auffassung der einfachsten Schwefelverbindungen im Lichte der neuen Theorie nachgetragen.

Die Sulfoniumverbindungen. Das S-Atom ist in den Sulfoniumverbindungen vierwertig. Wie aus meinen früheren Abhandlungen hervorgeht[1]), ist in ihnen ein dreiwertiges Valenzzentrum, das mit drei Kohlenwasserstoffresten, und ein einwertiges Zentrum, welches mit einem negativen Atom oder Radikal verbunden ist, vorhanden (V).



Auch hier scheidet offenbar das dreiwertige System infolge seiner Bindung mit drei Kohlenwasserstoffresten (z. B. Methylgruppen) bezüglich seiner Einwirkung auf das zweite, einwertige System aus; dieses verhält sich nun wie ein isoliertes einwertiges Valenzzentrum, es funktioniert metallähnlich. Die Sulfoniumverbindungen enthalten, wie das Formelbild andeutet, wahrscheinlich eine innere Bindung (V).

Die Sauerstoffverbindungen des Schwefels. Den beiden wichtigsten Oxyden des Schwefels kommt wahrscheinlich die Konfiguration VI und VII zu. Man ersieht aus den Formeln,

[1]) Dies. Journ. [2] **93**, 302; **94**, 179 (1916).

daß in SO_2 die beiden O-Atome gleichartig gebunden sind, während in SO_3 eines der O-Atome mit einer Art Anhydridbindung den beiden anderen doppelt gebundenen Atomen gegenübersteht. Die Formel erklärt bis zu einem gewissen Grade das chemische Verhalten der beiden Oxyde, vor allem die starke Tendenz von SO_3, Wasser aufzunehmen; sie ist der eigenartigen Bindung des dritten O-Atoms zuzuschreiben.

Das Chloratom.

Es sind, wie ich früher dargelegt habe, Anzeichen dafür vorhanden, daß die Elemente der Gruppe VII des periodischen Systems, oder wenigstens die Halogene Cl, Br und J, drei Valenzzentren im Atom enthalten.

Ein irgendwie bindender Beweis für diese Auffassung konnte aber bisher nicht geliefert werden.

Einige Tatsachen aus der Chemie des Chlors erinnern indes an die des Stickstoffs. So die Form der Sauerstoffsäuren, welche, wie diejenige des N, nur eine OH-Gruppe enthalten, ferner die Existenz eines ungesättigten Oxyds ClO_2 — das Analogon zu NO_2. Diese Fakta deuten auf ein einwertiges Valenzzentrum im Chlor hin, und dies entspricht der früher von mir ausgesprochenen Ansicht, nach welcher das Cl-Atom (ebenso wie das Br- und J-Atom) zwei dreiwertige und ein einwertiges Valenzzentrum umfaßt.

Freiburg i/B.

Über die Kohlenhydrate der Flechten;

von

B. Tollens.

In den Abhandlungen, welche infolge der Bestrebungen C. Jacobjs, die Flechten, besonders das isländische Moos und die Renntierflechte, als Nahrungsmittel zu benutzen, in der letzten Zeit erschienen sind, ist mehrfach als Quelle einer früheren Untersuchung über diese Flechten die Dissertation meines Mitarbeiters A. Ulander zitiert worden.

Ich möchte hierzu bemerken, daß mir richtiger erscheint, statt der im allgemeinen schwerer zu erlangenden Dissertation die Abhandlung von A. Ulander und B. Tollens [Ber. **39**, 401 (1906)] anzuführen, welche leicht zu erreichen ist und alles wesentliche enthält.

Berichtigung.

In dem kürzlich veröffentlichten Nachrufe auf E. v. Meyer habe ich leider versäumt, anzugeben, daß auf die Bedeutung des Isatosäureanhydrids als eines Zwischenproduktes bei der technischen Darstellung der Anthranilsäure aus Phtalimid (vgl. S. 33 dieses Bandes) zuerst J. Bredt und H. Hof [Ber. **33**, 21 (1900)] hingewiesen haben; vgl. hierzu die D.R.P. der Elberfelder Farbenfabriken Nr. 102068: Chem. Centr. **1899**, I, S. 1260; Nr. 112976: Chem. Centr. **1900**, II, S. 794; Nr. 113762: Chem. Centr. **1900**, II, S. 794; ferner Friedländer VI (1900 bis 1902), S. 154.

Ernst Mohr.